



Etude des matériaux sacrificiels absorbants et diluants pour le contrôle de la réactivité dans le cas d'un accident hypothétique de fusion du cœur de réacteurs de quatrième génération

Kamila Plevacova

► To cite this version:

Kamila Plevacova. Etude des matériaux sacrificiels absorbants et diluants pour le contrôle de la réactivité dans le cas d'un accident hypothétique de fusion du cœur de réacteurs de quatrième génération. Mécanique [physics.med-ph]. Université d'Orléans, 2010. Français. NNT : . tel-00620472

HAL Id: tel-00620472

<https://theses.hal.science/tel-00620472>

Submitted on 7 Sep 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Laboratoire d'essais pour la Maîtrise des Accidents graves, CEA Cadarache

THÈSE présentée par :
Kamila PLEVACOVA

soutenue le : **16 décembre 2010**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline : Physique

**Etude des matériaux sacrificiels absorbants et
diluants pour le contrôle de la réactivité dans le
cas d'un accident hypothétique de fusion du cœur
de réacteurs de quatrième génération**

THÈSE codirigée par :

Jacques POIRIER
Christophe JOURNEAU

Professeur, Université d'Orléans, CEMHTI-CNRS
Ingénieur-Chercheur, HDR, CEA Cadarache

RAPPORTEURS :

Gérard DUCROS
Fiqiri HODAJ

Directeur de Recherches, CEA Cadarache
Professeur, INPG, SIMAP-CNRS

JURY:

Jean-Pierre BONNET
Marianne BALAT - PICHELIN
Gérard DUCROS
Fiqiri HODAJ
Christophe JOURNEAU
Jacques POIRIER
Pascal PILUSO (invité)

Professeur, ENSCI, Président du jury
Directrice de Recherches, PROMES-CNRS
Directeur de Recherches, CEA Cadarache
Professeur, INPG, SIMAP-CNRS
Ingénieur-Chercheur, HDR, CEA Cadarache
Professeur, Université d'Orléans, CEMHTI-CNRS
Ingénieur-Chercheur, CEA Cadarache

REMERCIEMENTS

L'étude présentée dans ce mémoire a été réalisée dans le cadre d'un contrat de thèse CTBU au CEA Cadarache, à la Direction de l'Energie Nucléaire (DEN), au Département des Technologies Nucléaires (DTN), au Service de Technologie des Réacteurs Industriels (STRI), au Laboratoire pour la Maîtrise des Accidents graves (LMA). Je remercie l'ensemble des chefs de ces différentes unités pour leur accueil.

La thèse a fait partie du projet tripartite entre le CEA, AREVA et EDF sur les Réacteurs à Neutrons Rapides à caloporteur sodium de génération IV. Elle a également été choisie pour faire partie du projet de collaboration européen CP-ESFR (Collaborative Project – European Sodium Fast Reactor). Je remercie les différents partenaires pour leur participation au financement de ma thèse.

Mes remerciements les plus sincères vont à Christophe JOURNEAU, Expert International au CEA, qui a encadré cette thèse et sans qui ce travail n'aurait pas pu aboutir. Merci Christophe pour ta gentillesse, toute ton aide et tes explications. Je remercie énormément Jacques POIRIER, Professeur à l'Université d'Orléans, pour avoir dirigé cette thèse. Merci Jacques pour vos conseils et votre regard extérieur. Ce travail n'aurait pas pu se faire non plus sans Pascal PILUSO, Expert Senior au CEA, spécialiste des matériaux du laboratoire. Merci Pascal pour tout le temps que tu m'as consacré pour interpréter mes différents essais.

Pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse, je remercie Gérard DUCROS, Directeur de Recherches au CEA Cadarache et Fiqiri HODAJ, professeur à l'INPG. Ma reconnaissance va aussi à Jean-Pierre BONNET, professeur à l'ENSCI, pour avoir accepté de présider le jury, ainsi qu'à Marianne BALAT – PICHELIN, Directrice de Recherches au PROMES – CNRS, d'avoir été mon examinatrice.

Pour leur inestimable aide, surtout dans l'analyse des échantillons, je tiens à remercier Justine LAMY et Julien BRICOUT qui ont effectué en ma compagnie leur stage de fin d'études d'Ecole d'Ingénieurs. J'ai énormément apprécié les six mois passés avec chacun d'eux. Un grand merci aussi à mon compatriote Vaclav TYRPEKL qui a apporté au laboratoire un bout de mon pays d'origine et qui m'a aidé lors des interprétations des analyses matériaux. Je remercie aussi Sandra POUMEROULY pour les informations qu'elle m'a fournies au sujet de la neutronique, mais également pour les déjeuners passés ensemble.

Je remercie Laurent BRISSONNEAU de m'avoir permis de me servir du MEB et de la DRX de son laboratoire ainsi que de ses précieux conseils. Merci à Philippe SORNAY et à Eric BERTRAND du CEA/CAD/DEN/DEC/SPUA/LCU d'avoir accepté de fabriquer des creusets en UO_2 nécessaires pour certains de mes essais. Merci à S. GOSSE du DEN/DANS/DPC/SCP/LM2T du CEA Saclay de m'avoir fourni des résultats indispensables concernant les gaz issus de l'interaction $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C}$.

Mes remerciements vont également à José MONERRIS, Gérald FRITZ et Yves BULLADO pour leur inestimable aide lors de la mise en place de mes expériences et pour leur bonne humeur.

Un très grand merci va bien sûr à l'ensemble du personnel du LMA qui m'a fait énormément apprécier mes trois années passées dans ce laboratoire. Merci plus particulièrement aux filles du laboratoire, Brigitte ROMAGNOLO-VALENTIN et Nathalie CASSIAUT-LUIS, d'avoir rendu encore plus agréable mon travail dans ce monde masculin. Merci bien évidemment à Didier TARABELLI pour sa bonne humeur et le temps qu'il a consacré à relire ce mémoire.

Je tiens enfin à remercier ma famille et Ludo de m'avoir permis d'arriver là où je suis aujourd'hui.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	3
TABLE DES MATIERES	4
GLOSSAIRE.....	7
CHAPITRE 1. INTRODUCTION – CONTEXTE DE L'ETUDE.....	9
1.1. Choix des réacteurs de Génération IV	9
1.2. Introduction aux réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium.....	11
1.2.1. Pourquoi un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium?.....	11
1.2.2. Principales caractéristiques [1.4-1.12].....	12
1.2.3. Description	12
1.3. Introduction au risque de l'accident grave avec fusion du cœur	14
1.3.1. Généralités sur les accidents graves dans les centrales nucléaires	14
1.3.2. Description d'un accident grave dans un RNR-Na et la démarche de sûreté pour le nouveau réacteur.....	15
1.3.3. Les moyens de mitigation.....	18
1.4. Objectifs de la thèse	18
1.5. Plan du mémoire.....	19
Références bibliographiques du Chapitre 1	20
CHAPITRE 2. ETAT DE L'ART SUR LES MOYENS DE MITIGATION PERMETTANT LE CONTROLE DE LA REACTIVITE DANS UN REACTEUR A NEUTRONS RAPIDES A CALOPORTEUR SODIUM... 21	21
2.1. Régulation de la réactivité au plus près du cœur du réacteur.....	21
2.1.1. Différents systèmes d'arrêt contenant un matériau absorbant	21
2.1.2. Choix du carbure de bore en tant que matériau absorbant pour le contrôle de la réactivité près du cœur du réacteur.....	26
2.1.3. Autres absorbants utilisés pour le contrôle de réactivité près du cœur du réacteur 27	27
2.2. Récupérateur de corium.....	29
2.2.1. Fonction d'un récupérateur.....	29
2.2.2. Les récupérateurs des réacteurs RNR-Na déjà développés	29
2.2.3. Récupérateurs avec des matériaux réfractaires	31
2.2.4. Les récupérateurs utilisant des matériaux sacrificiels dans les réacteurs à eau 32	32
Références bibliographiques du Chapitre 2	36
CHAPITRE 3. CHOIX DES MATERIAUX SACRIFICIELS.....	38
3.1. Cahier des charges pour la sélection de matériaux sacrificiels.....	38
3.1.1. Exigences envers le matériau sacrificiel.....	38
3.1.2. Propriétés physico-chimiques d'un matériau sacrificiel.....	40
3.1.3. Résumé des critères	43
3.2. Sélection des matériaux sacrificiels oxydes	43
3.2.1. Pourquoi les oxydes ?	43
3.2.2. Les propriétés physiques et thermiques des différents oxydes.....	44
3.2.3. Compatibilité avec le sodium.....	45
3.2.4. Interaction avec les oxydes de corium.....	49
3.2.5. Différents systèmes $Al_2O_3 - M_xO_y$	51
3.3. Matériau absorbant incontournable : le carbure de bore	56
3.3.1. Propriétés physico-chimiques du carbure de bore.....	56
3.3.2. Interaction du carbure de bore avec le corium.....	58
Références bibliographiques du Chapitre 3	64

CHAPITRE 4.	CALCULS THERMODYNAMIQUES, NEUTRONIQUES ET THERMIQUES	66
4.1.	Calculs thermodynamiques.....	66
4.1.1.	Logiciel de calculs thermodynamiques utilisé et la base de données associée	66
4.1.2.	Matériau sacrificiel absorbant carbure : le B_4C	67
4.1.3.	Matériaux sacrificiels oxydes.....	81
4.2.	Considérations neutroniques.....	84
4.2.1.	La notion de réactivité	85
4.2.2.	Criticité du cœur en cas d'accident hypothétique de fusion du cœur	85
4.2.3.	Effet des matériaux absorbants sur la criticité	87
4.2.4.	Calculs neutronique en lien avec les calculs thermodynamiques.....	89
4.3.	Prédictions thermiques : calculs de flux dans un bain oxyde infini sans et avec un matériau diluant.....	91
4.3.1.	Description du modèle utilisé.....	92
4.3.2.	Définition du problème considéré	94
4.3.3.	Cas du récupérateur sans matériau sacrificiel : influence de l'épaisseur de la couche du combustible fondu	97
4.3.4.	Cas du combustible mélangé au sacrificiel : influence de la dilution	100
4.3.5.	Validité des hypothèses.....	105
4.4.	Conclusion sur les différents calculs - Besoins d'expériences	106
	Références bibliographiques du Chapitre 4	108
CHAPITRE 5.	MISE EN PLACE DES EXPERIENCES.....	109
5.1.	Installation VITI	109
5.1.1.	Description du montage expérimental	109
5.1.2.	Procédure d'essai.....	111
5.2.	Mise au point technologique.....	112
5.2.1.	Mesures de températures.....	112
5.2.2.	Mesures des gaz.....	118
5.2.3.	Les différents creusets utilisés.....	119
5.2.4.	Synthèse concernant la mise au point technologique des essais	127
5.3.	Caractérisation des échantillons et les incertitudes associées	128
5.3.1.	Moyens d'analyse utilisés.....	128
5.3.2.	Les incertitudes liées à l'analyse chimique EDX.....	128
	Références bibliographiques du Chapitre 5	130
CHAPITRE 6.	ESSAIS D'INTERACTION UO_2 – MATERIAUX SACRIFICIELS.....	131
6.1.	Expériences à réaliser.....	131
6.2.	Essais CORSICCA 1 mettant en jeu le matériau sacrificiel carbure B_4C	132
6.2.1.	Interaction B_4C – Acier inoxydable	133
6.2.2.	Interaction UO_2 – B_4C	140
6.3.	Essais CORSICCA 2 : Interaction UO_2 – Matériaux sacrificiels oxydes.....	153
6.3.1.	Etude des diagrammes de phases binaires.....	154
6.3.2.	L'étude des diagrammes de phases ternaires	166
6.3.3.	Synthèse des résultats des essais d'interaction entre UO_2 et les oxydes sacrificiels.....	177
	Références bibliographiques du Chapitre 6	180
CHAPITRE 7.	SYNTHESE ET CONCLUSION	181
7.1.	Discussion sur le choix des matériaux sacrificiels	181
7.1.1.	Matériau sacrificiel pour les systèmes d'arrêt passifs	181
7.1.2.	Matériau sacrificiel pour le récupérateur de corium	185
7.2.	Conclusion et perspectives	188
7.2.1.	Conclusion	188

7.2.2. Perspectives.....	190
Références bibliographiques du Chapitre 7	193
ANNEXES	194
Annexe A1 : Construction du diagramme d'Ellingham	195
Annexe A2 : Diagrammes de phases UO_2 - M_xO_y	196
Annexe A3 : Loi des mélanges Al_2O_3 – Oxyde absorbant	200
Annexe A4 : Diagrammes des phases pertinents figurant dans la base de données Nuclea_08	201
Annexe A5 : Caractéristiques de différents cœurs RNR-Na [4.8].....	208
Annexe A6: Détermination de l'influence de la pression sur les résultats des calculs GEMINI2 sur l'interaction UO_2 – B_4C	209
Annexe A7 : Influence de la stœchiométrie.....	211
Annexe A8 : Calculs avec gaz évacués au fur et à mesure	214
Annexe A9 : Calcul, en première approximation, des eutectiques ternaires UO_2 – Al_2O_3 – HfO_2 ou Eu_2O_3	215
Annexe A10 : Calcul dans Scilab de $V_{\text{Sacrificiel}}$, V_{total} , H , Q , Ra_{IKG} , Ra_E , nu , T_{inf} dans le cas du combustible dilué par un sacrificiel (ici Al_2O_3)	216
Annexe A11 : Calculs thermique : influence de la dilution dans le cas de l'absence de la croûte à la surface du bain	217
Annexe A12 : Calculs thermique : flux latéraux dans un bain d'oxyde infini	220
Annexe A13 : Configuration avec acier liquide au-dessus du bain oxyde	222
Annexe A15 : Procédure d'essai dans l'installation VITI	224
Annexe A16: Tenue du revêtement en ZrC au corium des RNR-Na	225
Annexe A17: Spectres DRX relatifs à l'étude des systèmes UO_2 – Oxydes sacrificiels...233	
Annexe A18 : Détermination du liquidus dans le pseudo-binaire massique UO_2 – ($50\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 50\% \text{HfO}_2$).....	238

GLOSSAIRE

AEN	Agence pour l'Energie Nucléaire
AIC	Absorbant - alliage 80% Ag – 15% In – 5% Cd
AIEA	Agence Internationale de l'Energie Atomique
AP	Réacteur à eau pressurisée, USA
600/1000	
APWR	Advanced Pressurised Water Reactor, Japon
ASTRID	Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration, France
ATHENA	Abréviation allemande pour Arrêt par Expansion thermique de sodium Na
BIMAC	Basemat- Internal Melt Arrest and Coolability device, récupérateur du réacteur ESBWR
BN	Réacteur à Neutrons Rapide à caloporteur sodium, Russie
350/600/800	
BTI	Bouchage Total Instantané
CANDU	Réacteur nucléaire à l'uranium naturel (non enrichi) à eau lourde pressurisée, Canada
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives
CEFR	China Experimental Fast Reactor, Chine
Corium	Mélange issu de la fusion du combustible, des gaines, des structures d'un réacteur nucléaire
Criticité	Etat d'un milieu contenant des matières fissiles dans lequel s'entretient à niveau constant une réaction nucléaire en chaîne. Une masse de matériaux est qualifiée de critique lorsque le nombre de neutrons émis par la fission en son sein est égal au nombre de neutrons disparaissant par absorption et fuite. La recriticité est le retour en situation critique d'un milieu fissile qui n'y était plus.
DFBR	Demonstration Fast Breeder Reactor, projet de démonstrateur japonais
DRX	Diffraction par Rayons X, XRD (X-Ray Diffraction en anglais)
EDS	Analyse dispersive en énergie – Energy Dispersive X-ray Spectrometry
EFR	European Fast Reactor, Europe
EPR	European Pressurised Reactor, France + Allemagne
ESBWR	Economic Simplified Boiling Water Reactor, USA, réacteur à eau bouillante américain de Génération III+
FactSage	Logiciel de calcul thermodynamique avec une base de données intégrée
FUELBASE	Base de données thermodynamique relative au combustible nucléaire
GEM	Gas Expansion Modules
GEMINI2	Gibbs Energy MINImizer = Logiciel de calculs thermodynamiques de Thermodata
Gen IV	Réacteurs de quatrième génération
GFR	Gas-cooled Fast Reactor, voir RNR-Gaz
GIF	Forum International Génération IV
HSR	Hydraulically Suspended Rods
IAE NNC RK	Institute of Atomic Energy, National Nuclear Center, Republic of Kazakhstan
INES	Echelle Internationale des Evénements Nucléaires et radiologiques (International Nuclear Event Scale)
ISIR	Inspection en service, intervention et réparation des réacteurs à sodium
Joyo	Réacteur RNR-Na japonais
JSFR	Japan Sodium Fast Reactor, Projet du réacteur RNR-Na japonais
LFR	Lead-cooled Fast Reactor
LMA	Laboratoire pour la Maitrise des Accidents graves
LOF	Loss Of Flow
LOHS	Loss Of Heat Sink
MEB	Microscope Electronique à Balayage, SEM (Scanning Electron Microscope) en anglais
Monju	Réacteur RNR-Na japonais
MSR	Molten Salt Reactor
Nuclea_08	Base de données thermodynamique pour le logiciel GEMINI, établie pour les REP
ODS	Oxide Dispersion Strengthened material
PFBR	Prototype Fast Breeder Reactor, Inde

PFR	Prototype Fast Reactor, Royaume-Uni
Phénix	Réacteur RNR-Na français
PLINIUS	Plate-forme expérimentale du laboratoire LMA destinée à étudier les phénomènes physico-chimiques se produisant lors d'un accident grave nucléaire
PWR	Pressurised Water Reactor, Réacteurs à eau pressurisée américains
RE	Rare Earth - terres rares sont un groupe de métaux aux propriétés voisines comprenant le scandium, l'yttrium et les quinze lanthanides
Réactivité ρ	Quantité sans dimension permettant d'évaluer les petites variations du facteur de multiplication k autour de la valeur critique et définie par la formule $\rho = (k - 1)/k$. Sa valeur étant très petite, elle est généralement exprimée en cent millièmes (unité: le pcm) : il s'agit de réactivité absolue. Dans un réacteur, la réactivité est nulle lorsqu'il est critique, positive s'il est sur-critique et négative s'il est sous-critique. Les neutrons retardés jouant un rôle important dans le contrôle d'un réacteur, on peut exprimer la réactivité en fonction de la fraction effective des neutrons retardés. Il s'agit alors d'une réactivité relative, exprimée en dollars, prenant en compte sa variation. Un réacteur ne sera pas prompt critique tant que sa réactivité sera inférieure à 1 dollar.
REB	Réacteur à Eau Bouillante
REP	Réacteur à Eau Pressurisée, France
RNR-Gaz	Réacteur à Neutrons Rapide à caloporteur hélium
RNR-Na	Réacteur à Neutrons Rapide à caloporteur sodium
SAC	Système d'Arrêt Complémentaire
SACF	Système d'Arrêt Complémentaire Fusible
SADE	Self-Actuated DEvice
SASS	Self-Actuated Shutdown System
SCWR	Supercritical Water-cooled Reactor
SEPIA	Sentinelle Passive d'Insertion d'Anti-réactivité
SFR	Sodium-cooled Fast Reactor, voir RNR-Na
SNR	Réacteur à Neutrons Rapide à caloporteur sodium, Allemagne
SPX	Superphénix
Superphénix	Réacteur RNR-Na français
TMI	Three Miles Island, Accident nucléaire de 1979. La fusion du cœur du réacteur a eu lieu sans le percement de la dernière barrière de confinement
TOP	Transient Over Power
ULOF	Unprotected Loss Of Flow
ULOHS	Unprotected Loss Of Heat Sink
UTOP	Unprotected Transient Over Power
VHTR	Very High Temperature Reactor
VITI	Viscosity Temperature Installation - installation expérimentale de la plate-forme PLINIUS
VVER	Voda Voda Energo Reaktor - Réacteur de puissance à caloporteur et modérateur eau, Russie

Chapitre 1. INTRODUCTION – CONTEXTE DE L'ETUDE

1.1. Choix des réacteurs de Génération IV

La population mondiale est en constante croissance et la volonté d'amélioration des conditions de vie est de plus en plus forte, que ce soit dans les pays industrialisés ou dans les pays en voie de développement. Ces tendances s'accompagnent nécessairement d'une demande en énergie plus importante. Dans l'hypothèse de la poursuite des politiques énergétiques actuelles, la demande en énergies primaires devrait être multipliée par 2,5 d'ici 2050. La demande en électricité devrait également considérablement progresser. Il s'agit d'une hausse d'un facteur de 2,2 dans le cas de politiques publiques inchangées [1.1]. Or, pour satisfaire ces demandes croissantes, il est nécessaire de lutter contre l'épuisement des ressources énergétiques. Une autre préoccupation importante est l'impact environnemental des énergies : le mode actuel de production de l'énergie a un impact négatif sur l'environnement et est responsable du réchauffement climatique.

L'énergie nucléaire a le mérite de ne pas produire de gaz à effet de serre. Actuellement, 439 réacteurs nucléaires permettent de produire 16% de l'électricité mondiale [1.1], ce qui représente la plus grosse part parmi toutes les énergies non émettrices de CO₂. Or la plupart de ces réacteurs arrivent en fin de vie et de même que pour les combustibles fossiles, les ressources en uranium s'épuisent. D'après l'Agence pour l'Energie Nucléaire, les ressources en uranium identifiées permettraient, au rythme de consommation actuelle, d'assurer la production d'électricité nucléaire pendant cent ans. Comme représenté sur la *Figure 1-1*, la durée de vie des ressources fossiles, charbon et gaz, est respectivement de 155 et 65 ans. Concernant les durées de vie des réacteurs mondiaux actuels, la *Figure 1-2* représente le nombre cumulé des réacteurs actuellement en service qui devront être démantelés dans le monde d'ici 2050 : il s'agit de près de 400 réacteurs mondiaux, même si leur durée de vie est prolongée. Il est donc indispensable aujourd'hui de développer des réacteurs nucléaires innovants avec un rendement accru, qui permettront de renouveler le parc des réacteurs actuels. D'après la *Figure 1-1*, les réacteurs à neutrons rapides permettraient d'utiliser les ressources actuelles en uranium pendant plus de 3000 ans.

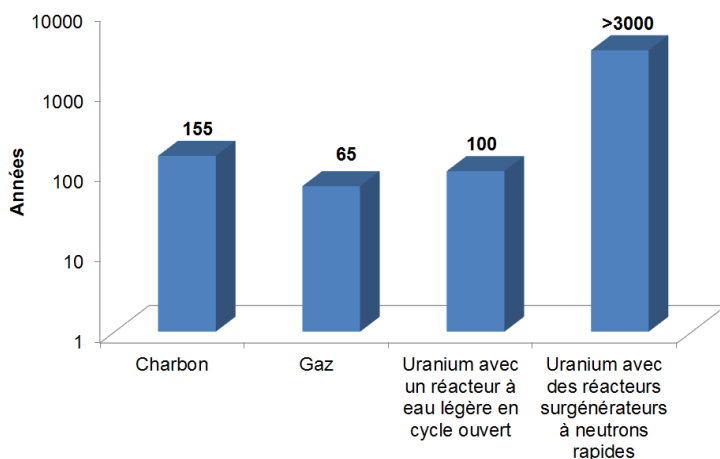


Figure 1-1 : Durée de vie des ressources énergétiques en considérant le même rythme de production et de consommation d'électricité

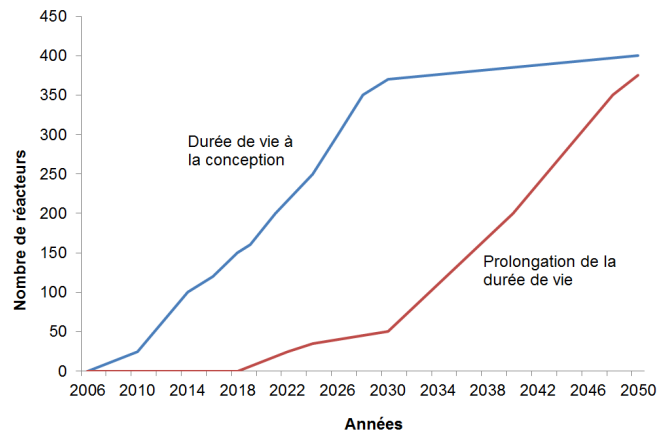


Figure 1-2 : Nombre cumulé des réacteurs actuellement en service qui devront être démantelés avant 2050

Le Forum International Génération 4 (GIF) a choisi, en janvier 2000, six filières de nouveaux réacteurs nucléaires qui devront être étudiés pour une éventuelle utilisation future, vers 2040 (Figure 1-3). Les six systèmes sélectionnés sont les suivants :

- VHTR (Very High Temperature Reactor): réacteur à très haute température refroidi à l'hélium
- GFR (Gas-cooled Fast Reactor) ou RNR-Gaz: réacteur à neutrons rapides à caloporteur hélium
- SFR (Sodium-cooled Fast Reactor) ou RNR-Na: réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium
- LFR (Lead-cooled Fast Reactor): réacteur à neutrons rapides à caloporteur alliage de plomb
- SCWR (Supercritical Water-cooled Reactor): réacteur à eau supercritique
- MSR (Molten Salt Reactor): réacteur à sels fondus

La charte correspondante a été signée par treize pays, dont la France [1.2].

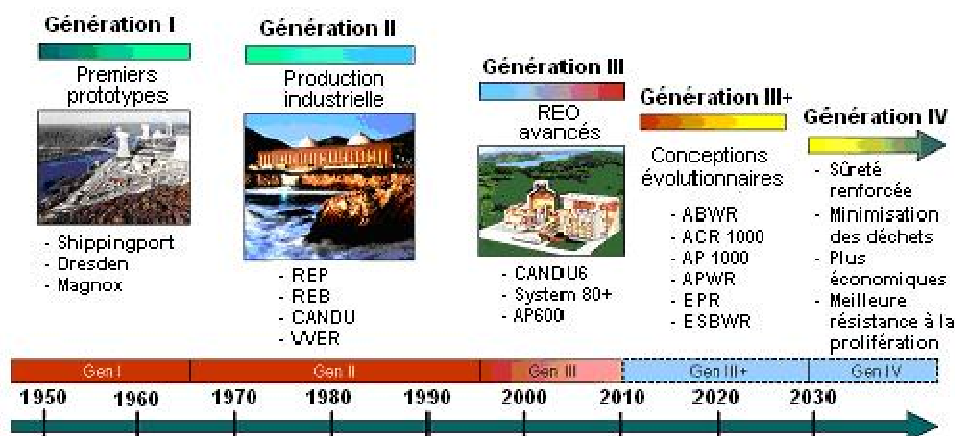


Figure 1-3 : Evolution de l'énergie nucléaire dans le temps

Ces réacteurs dits de quatrième génération devront être plus économiques, plus sûrs, plus propres, d'une durée de vie plus longue, capables de garantir la préservation des ressources naturelles, ainsi que la non-prolifération [1.3]. Parmi ces

réacteurs, le réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium (RNR-Na) tient une place importante de par son retour d'expérience considérable. Il s'agit d'un concept largement étudié par le passé en France. L'expérience acquise par le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA), notamment grâce aux réacteurs Phénix et Superphénix, est considérable par rapport aux autres réacteurs de 4^{ème} génération proposés.

Le prototype nommé ASTRID (Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration) de 600 MWe devrait être construit en France à l'horizon 2020. La construction d'ASTRID a été motivée par l'annonce de construction d'un prototype de réacteur de génération IV avant 2020, faite par le président Jacques Chirac lors de ses vœux à la nation en 2006. Cette décision a été traduite sous forme de la Loi de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs du 28 juin 2006. Le nouveau prototype permettra de démontrer la viabilité de la filière RNR-Na à l'échelle industrielle. Pour cela, sa conception prendra en compte le retour d'expérience des réacteurs RNR-Na précédents et intégrera les dernières innovations.

1.2. Introduction aux réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium

1.2.1. Pourquoi un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium?

Les réacteurs à neutrons rapides ont commencé à être développés dans les années 1970 pour faire face à une éventuelle pénurie en uranium.

En effet, les RNR peuvent par recyclages successifs utiliser la quasi-totalité de l'énergie contenue dans l'uranium, soit près de cent fois plus que pour des réacteurs à eau. Il est même possible d'utiliser de l'uranium appauvri issu des usines d'enrichissement de l'uranium ou de transmuter des actinides mineurs, ce qui faciliterait la gestion des déchets. De plus, la construction de réacteurs RNR de très grande puissance peut être envisagée grâce à la compacité de leur cœur.

Les principaux réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium construits ou en construction dans le monde figurent dans le *Tableau 1-1* [1.4, 1.5]. La France a acquis une expérience considérable avec le réacteur expérimental Rapsodie, la centrale de démonstration Phénix ou encore avec le prototype de centrale Superphénix. Il est ainsi facile à comprendre que parmi les concepts de réacteurs de quatrième génération étudiés, l'étude du réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium est la plus avancée.

Pays	Nom du réacteur	Puissance (MWe)	Mise en service
France	Rapsodie	24 puis 38	1967 (arrêté)
	Phénix	250	1974 (arrêté)
	Superphénix	1200	1987 (arrêté)
Royaume Uni	PFR	250	1976 (arrêté)
Japon	Joyo	50	1977
	Monju	280	1994
Ex URSS	BN 350	350	1973 (arrêté)
	BN 600	600	1980
	BN 800	800	vers 2012
Inde	PFBR	470	2010 ou 2011
Chine	CEFR	20	2010
Europe	Projet EFR	1500	Projet (arrêté)

Tableau 1-1 : Les principaux réacteurs RNR-Na dans le monde

1.2.2. Principales caractéristiques [1.4-1.12]

Le combustible des réacteurs à eau pressurisée actuels (REP) est initialement constitué d'oxyde d'uranium 238 enrichi en uranium 235 (4%). La quasi-totalité de l'énergie est obtenue au début du cycle à partir des fissions d'uranium 235 fissile (par la suite, du plutonium est produit et intervient également dans la réaction nucléaire). Ainsi, seulement 0,7% du minerai d'uranium est exploité. Dans le cas des réacteurs à neutrons rapides la matière fissile est du plutonium 239. Le combustible est un mélange d'uranium 238 et de plutonium.

Ce qui caractérise le plus un RNR est l'absence du modérateur (le modérateur sert à ralentir les neutrons dans les REP). Les neutrons possèdent donc une énergie très grande lors des fissions. Or, la probabilité que la fission ait lieu (section efficace) est plus faible quand l'énergie des neutrons est grande. C'est pourquoi la proportion du matériau fissile dans le combustible est plus grande dans les RNR que dans les REP (de l'ordre de 15%).

Grâce à la présence des neutrons rapides, un RNR est capable de produire du plutonium fissile 239 à partir de l'uranium 238. Ainsi, l'ensemble du minerai d'uranium peut donc être utilisé pour produire de l'électricité.

Sous l'action des neutrons rapides, un RNR peut également brûler une grande partie des déchets radioactifs à vie longue, les actinides mineurs, qui représentent, avec les produits de fission, la quasi-totalité de la radiotoxicité des déchets nucléaires. La faisabilité de ce procédé, la transmutation, a été démontrée dans le réacteur Phénix. Le nouveau prototype ASTRID pourrait permettre le développement de ce procédé à l'échelle industrielle.

Concernant le caloporteur, l'eau ne peut pas être utilisée dans les RNR car elle est trop modératrice. Ainsi, le choix s'est porté sur du sodium liquide qui a de très bonnes propriétés thermiques et neutroniques. L'idée du caloporteur sodium est reprise dans le concept des réacteurs de 4^{ème} génération car le retour d'expérience est considérable, même si le caloporteur gaz est aussi envisagé.

1.2.3. Description

Le schéma de principe d'un RNR à caloporteur sodium (RNR-Na) est représenté sur la *Figure 1-4* avec ses différents éléments constitutifs. La puissance prévue pour la filière RNR-Na de génération IV est de 3600 MWth.

Le cœur du RNR-Na est beaucoup plus compact que celui d'un REP en raison de l'absence du modérateur. Le combustible est introduit sous forme de pastilles dans des aiguilles de l'ordre de 10 mm de diamètre en acier inoxydable. L'acier de type ferritique-martensitique est celui qui semble le mieux correspondre en termes de tenue en température et de comportement sous irradiation. Des aciers de ce type renforcés par une dispersion d'oxydes nanométriques, appelés ODS (Oxide Dispersion Strengthened materials), sont actuellement à l'étude. Par rapport à une nuance conventionnelle, les aciers ODS présentent une tenue mécanique améliorée [1.7, 1.8].

Les aiguilles sont disposées dans des assemblages hexagonaux, eux aussi en acier inoxydable. Chacune des aiguilles est équipée d'un fil espaceur de l'ordre d'un millimètre de diamètre permettant d'avoir un canal suffisant pour le caloporteur.

Le combustible des RNR-Na contient de l'uranium 238 enrichi¹ à 15,8% en plutonium 239 fissile. Les deux éléments se présenteront dans les premiers RNR-Na de génération IV sous forme d'oxydes. En effet, le cycle du combustible oxyde est maîtrisé entièrement du fait de son utilisation dans les REP. Son comportement sous irradiation en conditions nominales ou accidentelles est de plus bien compris. Néanmoins, les combustibles sous forme métallique, carbure ou nitrure sont également étudiés [1.9, 1.10].

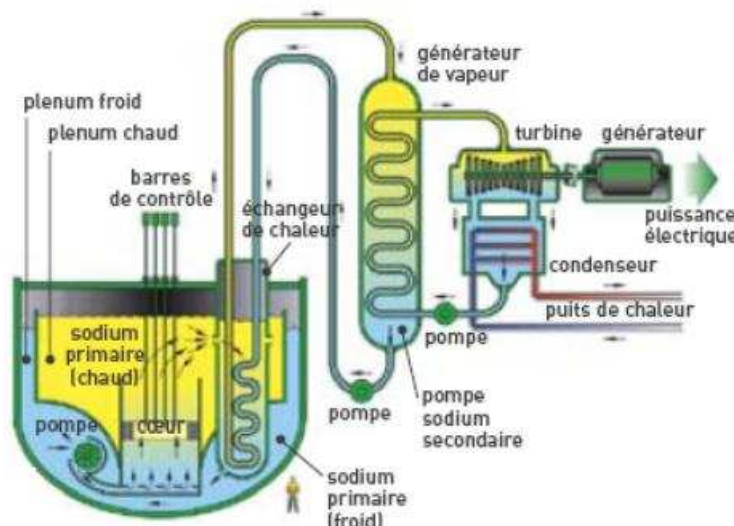


Figure 1-4 : Schéma de principe d'un RNR-Na de quatrième génération

En ce qui concerne la quantité de combustible [1.11, 1.12], le cœur envisagé actuellement comprendrait 454 assemblages de 271 aiguilles, soit 87,2 t d'oxydes de plutonium et d'uranium (dont 12,5 t de Pu). La hauteur de la zone fissile serait de 1 m et son diamètre de 4,9 m. La quantité de l'uranium fertile doit être suffisante pour compenser la fission du plutonium introduit. En effet, le RNR-Na de génération 4 produira par conversion de matière fertile (uranium 238) autant de matière fissile (plutonium 239) qu'il en consommera : il sera isogénérateur.

Lorsque le sodium traverse le cœur, sa température passe de 400°C à 550°C. Comme la température d'ébullition du sodium est de 900°C, il n'est pas nécessaire de maintenir une très forte pression dans la cuve. En effet, le sodium reste toujours liquide en fonctionnement normal.

Sachant que sodium réagit violemment avec l'eau en produisant de l'hydrogène, un circuit intermédiaire de sodium permettant l'évacuation de la chaleur pourrait être mis en place entre le circuit primaire de sodium chaud qui traverse le cœur et le circuit secondaire des turbines contenant l'eau. De cette manière le sodium du cœur est confiné dans la cuve et aucune interaction entre le sodium et l'eau ne peut s'étendre dans le cœur du réacteur.

Le sodium réagit aussi avec l'air. C'est pourquoi l'atmosphère au-dessus du sodium liquide doit contenir un gaz inerte, tel qu'argon.

¹ Le terme « enrichissement » n'est pas le même pour les REP et pour les RNR-Na : dans le cas des REP, on parle de l'enrichissement de l' UO_2 en isotope ^{235}U fissile alors que dans les RNR-Na il s'agit de l'enrichissement de l' UO_2 en PuO_2

1.3. Introduction au risque de l'accident grave avec fusion du cœur

1.3.1. Généralités sur les accidents graves dans les centrales nucléaires

1.3.1.1. Echelle INES

Par analogie à l'échelle de Richter pour les séismes, l'échelle INES **[1.13]** (Echelle Internationale des Evénements Nucléaires et radiologiques) a été mise en place par l'AIEA (Agence Internationale de l'Energie Atomique) pour communiquer avec le public sur la gravité, du point de vue de la sûreté, des différents événements nucléaires ou radiologiques. Cette échelle n'est pas linéaire. Comme représentée sur la *Figure 1-5*, l'échelle INES classe ces événements selon sept niveaux de gravité, les événements de niveaux 1 à 3 étant considérés comme incidents et ceux de 4 à 7 comme accidents. La différence entre l'accident de niveau 5 et l'accident de niveau 4 consiste en l'existence des conséquences sur le site pour l'accident de niveau 5. Les événements en dessous de l'échelle ou de niveau 0 sont appelés des écarts et n'ont aucune conséquence du point de vue de la sûreté. Trois zones d'incidences sont couvertes par cette échelle : l'incidence sur la population et l'environnement, l'incidence sur le site de l'installation concernée et l'incidence sur la défense en profondeur.

L'accident de niveau 5 correspond à un accident qui aurait conduit à l'endommagement du cœur du réacteur avec un rejet limité de matière radioactive. L'accident de Three Mile Island qui est survenu en Pennsylvanie en 1979 a été classé à ce niveau **[1.14, 1.15]**. Il s'agit d'un accident nucléaire considérable dans l'histoire de l'industrie nucléaire. Son ampleur n'a été révélée qu'en 1985, lorsqu'une caméra vidéo a été introduite à l'intérieur de la cuve montrant la fusion d'une fraction du cœur. L'accident de niveau 7 est un accident conduisant au rejet dans l'atmosphère d'une fraction considérable de la radioactivité du cœur du réacteur, avec des effets considérables sur la santé et l'environnement. L'accident de Tchernobyl (1986) **[1.15]** se classe à ce niveau de l'échelle.

Ces deux accidents sont devenus une référence dans le domaine des accidents nucléaires avec fusion du cœur. Après Tchernobyl, les Autorités de Sûreté ont exigé que les risques d'accidents graves soient pris en compte dès la conception des réacteurs.

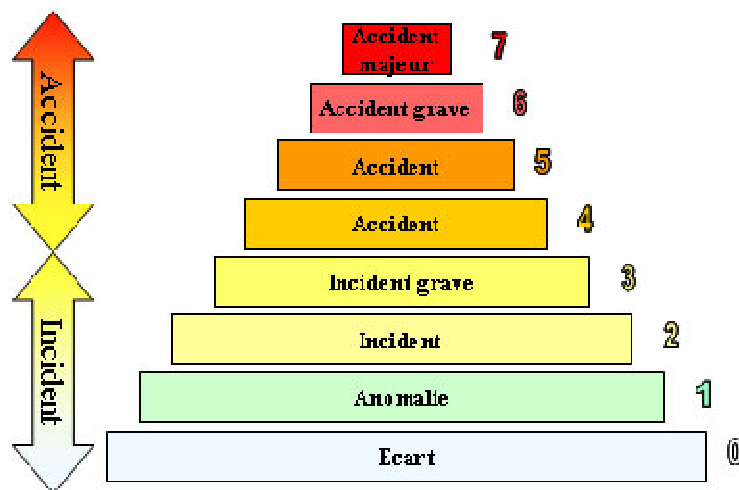


Figure 1-5 : Echelle Internationale des Evénements Nucléaires et radiologiques, INES

1.3.1.2. Description d'un accident grave dans un REP

Un accident nucléaire avec fusion du cœur dans un réacteur à eau pressurisée (REP) survient lorsque le cœur du réacteur n'est plus refroidi. Dans ce cas, un mélange multiphasique et multiconstituant appelé corium se forme au fur et à mesure que la température dans le cœur augmente. Le corium des REP est composé de l' UO_2 provenant du combustible, du zirconium provenant des gaines en Zircaloy, de l'acier inoxydable provenant des structures et des matériaux absorbants provenant des barres de contrôle. La présence de vapeur d'eau rendant l'atmosphère oxydante conduit à l'oxydation du zirconium au-delà de 1200°C . Ainsi, ZrO_2 fait également partie du corium des REP. Le corium commence à se former vers 1000°C lorsque les eutectiques entre l'acier et le zirconium se forment et devient totalement liquide vers 2850°C , à la température de fusion de l' UO_2 . L'état du réacteur de Three Mile Island après son refroidissement témoignant de la formation progressive du corium et son écoulement vers le fond de la cuve est bien visible sur le schéma de la *Figure 1-6*. Les connaissances actuelles sur les phénomènes qui ont lieu pendant l'accident grave dans les réacteurs à eau légère ont été synthétisées par P. Hofmann [1.16] et plus récemment conjointement par le CEA et l'IRSN [1.17].

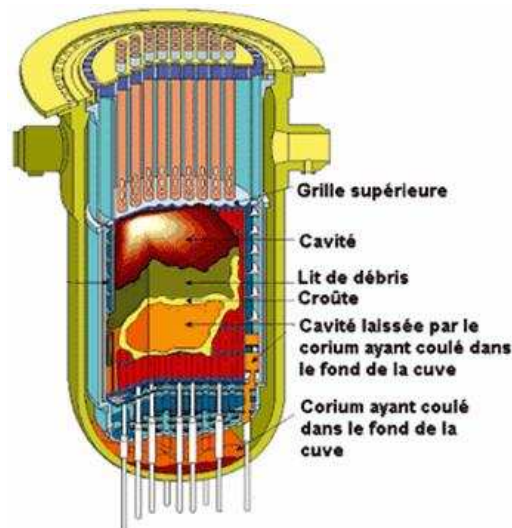


Figure 1-6 : Cœur du réacteur Three Mile Island après refroidissement

1.3.2. Description d'un accident grave dans un RNR-Na et la démarche de sûreté pour le nouveau réacteur

L'accident hypothétique de fusion du cœur d'un réacteur RNR-Na peut conduire à la formation d'une géométrie particulière où la masse de matière fissile devient supérieure à la masse critique (une masse de matériaux est qualifiée de critique lorsque le nombre de neutrons émis par fission en son sein est égal au nombre de neutrons disparaissant par absorption et fuite). Dans ces conditions, l'emballement de la réaction nucléaire a lieu. On parle alors de recriticité. La démarche de sûreté pour les RNR-Na préconise la sous-criticité du corium dans toutes les situations accidentelles.

Le corium relatif aux RNR-Na est constitué d'un mélange de $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ provenant du combustible et de l'acier inoxydable provenant des aiguilles, des assemblages et des structures du réacteur. Les matériaux absorbants provenant des barres de contrôle

ou des dispositifs de mitigation particuliers peuvent également faire partie de ce corium.

La démarche de sûreté visant le développement d'un réacteur industriel RNR-Na de quatrième génération a été proposée par le Groupe Consultatif Français de Sûreté [1.18]. Il s'agit de développer un réacteur au moins aussi sûr que le réacteur de génération III+, EPR (European Pressurised Reactor). En particulier, la probabilité de fusion du cœur du réacteur initiée par des événements internes a été fixée à 10^{-6} par réacteur et par an. La démarche de sûreté s'inspire, évidemment, du retour d'expérience des RNR-Na antérieurs : SuperPhénix1 et le projet EFR.

Afin d'arriver aux objectifs souhaités, une approche basée sur l'étude des probabilités, préconise la mise en place des mesures dont l'efficacité sera jugée en analysant différentes séquences accidentelles [1.19, 1.20].

Il existe plusieurs séquences accidentelles conduisant à la fusion généralisée du cœur. Pour qu'un accident ait lieu, il faut considérer un transitoire donné et postuler la défaillance des systèmes d'arrêt, ce qui implique une probabilité très faible. Les transitoires sont alors dits non protégés. Les trois grandes familles de transitoires les plus étudiés sont les suivantes :

- Perte du refroidissement du cœur par le sodium primaire (LOF = Loss Of Flow)
- Perte de la source froide (LOHS = Loss Of Heat Sink)
- Augmentation de puissance (TOP = Transient Over Power)

Ainsi, les accidents graves relatifs à chacun de ces transitoires sont ULOF, ULOHS et UTOP (Unprotected LOF, LOHS et TOP).

Le scénario de la fusion généralisée de type ULOF conduisant à la perte du confinement est décrit en trois étapes. Après la perte de débit de sodium, la phase primaire a lieu. Le sodium s'évapore ce qui conduit à une excursion de criticité. La température augmente alors dans l'acier et le combustible, jusqu'aux premières fusions localisées. Pendant la phase de transition, une recompaction du combustible par chute des parties des assemblages a lieu. Un bain de corium se forme. Si la masse critique est atteinte, le retour de criticité, appelé recriticité, est possible. La reprise de réactivité peut conduire à la formation d'une bulle de vapeur à cause de la vaporisation des matériaux. Cette phase s'appelle la phase d'expansion. Après détente de la bulle de vapeur, la chute de puissance se caractérise par la dispersion du combustible hors du cœur. Ce scénario est schématisé sur la *Figure 1-7*.

Un objectif de la démarche de sûreté peut être d'éviter la phase d'expansion, c'est-à-dire de passer directement de la phase de transition à la phase de relocalisation post-accidentelle du corium.

En plus des trois séquences conduisant à la fusion généralisée du cœur ULOF, UTOP et ULOHS, le scénario de la fusion localisée du cœur est considéré. Ce scénario est initié par le bouchage total instantané (BTI) d'un assemblage combustible. Cet accident peut survenir à condition d'avoir un débit nul en pied de

l'assemblage central et un fonctionnement normal dans les six assemblages voisins. Le scénario d'un BTI est décrit dans le *Tableau 1-2* et sur la *Figure 1-8*.

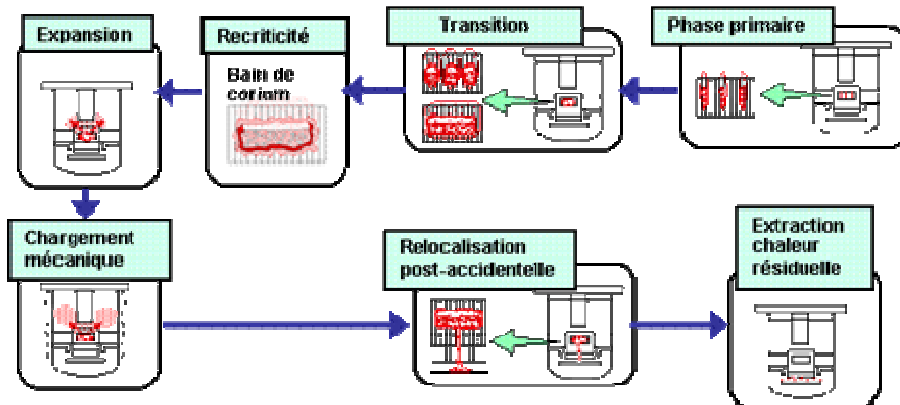


Figure 1-7 : Schéma du déroulement de la fusion généralisée du cœur

Ebullition du sodium confiné + assèchement des gaines
Fusion des gaines en acier + Formation bouchon étanche en partie basse → bain d'acier liquide
Effondrement des pastilles du combustible
Interpénétration du combustible dans l'acier
Formation d'un bain bouillant acier - combustible
Fusion du tube hexagonal
Propagation de la fusion aux assemblages voisins
Chute des barres

Tableau 1-2 : Déroulement de la fusion localisée du cœur

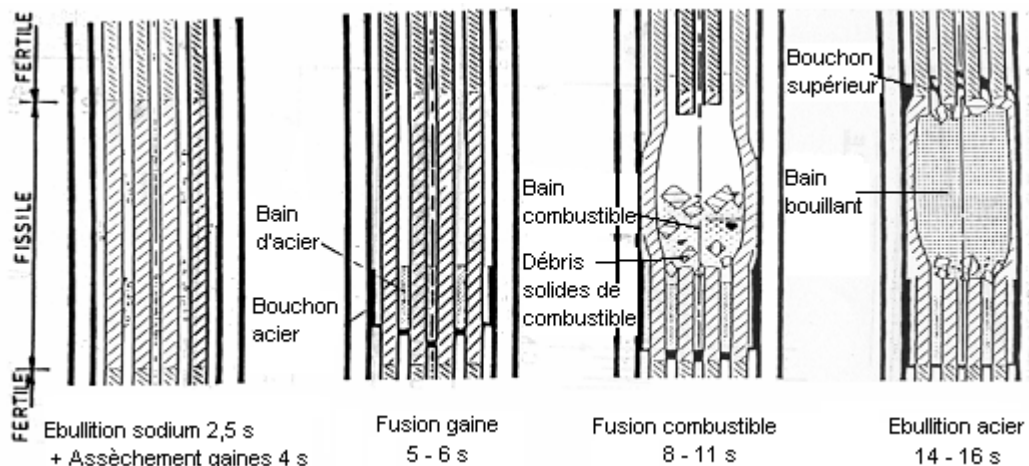


Figure 1-8 : Schéma du déroulement de la fusion locale du cœur

La démarche actuelle est de prévenir les accidents graves sur les RNR-Na en faisant une démonstration robuste de la non fusion généralisée du cœur, basée sur la défense en profondeur, pour toutes les situations non protégées les plus fréquentes (ULOF, ULOHS, UTOP), ainsi que pour le BTI.

Le principe de la défense en profondeur implique qu'il faut considérer possible, bien que très peu probable, la fusion du cœur et définir les mesures pour limiter ses conséquences : les moyens de mitigation.

1.3.3. Les moyens de mitigation

Il existe plusieurs façons de limiter les conséquences d'un accident grave en évitant la recriticité et/ou le relâchement des produits radioactifs vers l'environnement [1.20].

Maintenir le corium en état sous-critique est une condition nécessaire pour que le RNR-Na soit dans un état sûr. Or, après qu'un cœur dégradé soit devenu sous-critique, il pourrait redevenir critique suite à une redistribution du combustible, ce qui conduirait à des réactions en chaîne et à l'émission d'une très grande énergie en peu de temps. Ceci a pour conséquence des contraintes supplémentaires sur la cuve et les structures.

La recriticité peut être évitée par un apport de matériaux absorbeurs de neutrons et/ou par la dispersion de la matière fissile vers la périphérie du cœur. Après avoir assuré la sous-criticité, il faut ensuite maintenir le corium dans un état permettant d'évacuer la puissance résiduelle.

Pour recueillir le corium, les études s'orientent vers la mise en place d'un récupérateur de corium. Le récupérateur peut être soit interne [1.21], soit externe [1.22]. Le récupérateur interne est placé au fond de la cuve principale du réacteur et permet d'éviter le percement de cette dernière. Le récupérateur externe est placé à l'extérieur de la cuve principale. En particulier dans le cas du récupérateur externe, il serait intéressant d'avoir recours à des matériaux diluants qui se mélangeraient au corium, le corroderaient et permettraient d'abaisser la température du mélange. La dilution du combustible est en plus un moyen supplémentaire pour éviter la reformation de la masse critique, c'est-à-dire la recriticité, au sein du récupérateur. Ces matériaux seront plus difficilement placés dans le récupérateur interne pour des raisons d'inspectabilité en fond de la cuve.

Les différents systèmes de mitigation seront décrits plus en détail dans le Chapitre 2.

1.4. Objectifs de la thèse

Le contrôle de la réactivité au sein du corium en cas d'un accident hypothétique de fusion du cœur d'un réacteur RNR-Na de Génération IV est un point très important dans la démarche de démonstration robuste de sûreté. En effet il est souhaitable d'éviter la criticité dans toutes les zones qui pourraient contenir de la matière fissile fondue.

Les travaux de recherche menés dans le cadre de la thèse présentée dans ce mémoire ont pour but d'étudier les différents types de matériaux, appelés matériaux sacrificiels, qui pourrait être mélangés au corium afin d'éviter la recriticité. Il s'agira de les sélectionner et d'étudier expérimentalement leur interaction avec le dioxyde d'uranium qui représente la partie principale du corium. Le dioxyde de plutonium n'a pas été considéré dans cette étude car sa manipulation n'est pas autorisée au laboratoire d'accueil. Cette simplification est cependant admissible car le dioxyde d'uranium et le dioxyde de plutonium ont un comportement chimique voisin.

Le terme de sacrificiel est couramment employé dans le domaine de la corrosion pour décrire les métaux que l'on « sacrifie » pour protéger de la corrosion un métal plus noble auquel on s'intéresse, par exemple celui d'une coque de bateau au contact avec l'eau de mer très corrosive. On parle alors de l'anode sacrificielle. Dans

le domaine du nucléaire, le matériau sacrificiel est consommé, « sacrifié » pour protéger le réacteur de l'emballement de la réaction nucléaire. Par ailleurs, il peut protéger le récupérateur d'une attaque thermique.

Deux types de matériaux sacrificiels existent alors :

- Matériaux sacrificiels absorbants, qui absorberont les neutrons présents dans le réacteur. Une fois absorbés, ces neutrons ne seront plus disponibles pour produire des réactions nucléaires en chaîne au sein de la matière fissile contenue dans le corium
- Matériaux sacrificiels diluants dont le rôle est de diluer la masse fissile contenue dans le corium pour éviter la formation d'une masse critique.

Les matériaux sacrificiels diluants sont par exemple utilisés dans les récupérateurs de corium des réacteurs à eau de Génération III+, EPR (European Pressurised Reactor) [1.23] et VVER 1000-91 (« Voda Voda Energo Reactor », réacteur énergétique refroidi à l'eau et modéré à l'eau) [1.24].

1.5. Plan du mémoire

Ce mémoire est consacré à la sélection et à l'étude de différents matériaux sacrificiels permettant de maîtriser la réactivité (voir lexique) dans un RNR-Na en cas d'un accident hypothétique de fusion du cœur.

Dans le Chapitre 2, un état de l'art sur les différents moyens de mitigation envisagés pour les réacteurs antérieurs ou le RNR-Na de génération IV sera effectué. Il s'agira d'abord de présenter le contrôle de la réactivité au plus près du cœur du réacteur à l'aide des matériaux absorbeurs de neutrons. Ensuite, on s'attachera à la bibliographie sur les différents types de récupérateurs, sans et avec les matériaux sacrificiels.

Dans le Chapitre 3, différents matériaux sacrificiels absorbants et diluants seront présélectionnés. Pour cela, un cahier des charges sera préalablement établi. Ensuite, la sélection sera réalisée en tenant compte des critères de sélection de l'ordre physicochimique.

Le chapitre 4 présentera les calculs thermodynamiques, neutroniques et thermiques réalisés pour vérifier si les choix des matériaux présélectionnés dans le chapitre précédent sont compatibles. Ce chapitre justifiera également le plan d'expériences.

Le chapitre suivant se focalisera sur la mise en place technologique des expériences d'interaction entre l' UO_2 et les matériaux sacrificiels carbures et oxydes présélectionnés précédemment. Le Chapitre 6 sera consacré à la présentation de ces expériences. Les résultats seront discutés et les matériaux sacrificiels les mieux adaptés du point de vue physicochimique et thermodynamique seront proposés.

Une conclusion rappellera les principaux résultats et présentera les perspectives futures.

Références bibliographiques du Chapitre 1

- [1.1] AEN, Perspectives de l'énergie nucléaire 2008, OCDE
- [1.2] Charter of the Generation IV International Forum, <http://www.gen-4.org/GIF/Governance/charter.htm>
- [1.3] U.S. DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum, A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems, Décembre 2002
- [1.4] J.-P. Cretté, Réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium, Techniques de l'ingénieur, BN 3 170
- [1.5] B. Barré, P.-R. Bauquis, Comprendre l'avenir, L'énergie nucléaire, Editions Hirlé, 2007
- [1.6] P. Anzieu, P. Martin, Les futurs réacteurs à neutrons rapides à caloporteur sodium, Clefs CEA, n°55, p. 24 – 31, été 2007
- [1.7] Y. de Carlan, J. Henry, H. Burlet, A. Grosman, Les Matériaux Métalliques, une des Clés de la 4^e Génération, Clefs CEA, n°55, p. 71 – 75, été 2007
- [1.8] J.S. Cheon, C.B. Lee, B.O. Lee, J.P. Raison, T. Mizuno, F. Delage, J. Carmack, Sodium fast reactor evaluation: Core materials, Journal of Nuclear Materials 392 (2009) 324–330
- [1.9] M. Pelletier, Quel combustible pour les RNR-Na ?, Clefs CEA, n°55, p. 32 – 37, été 2007
- [1.10] F. Varaine, N. Stauff, M. Masson, M. Pelletier, G. Mignot, G. Rimpault, A. Zaetta, J. Rouault, Comparative review on different fuels for Gen IV Sodium Fast Reactors: merits and drawbacks, Proceedings of International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles FR09, Kyoto, Japan, December 7-11, 2009
- [1.11] G. Mignot, J.C. Klein, M.S. Chenaud, C. Thevenot, C. Ravenet, M. Pelletier, B. Valentin, P. Masoni, P. Dubuisson, S. Delafontaine, L. Nicolas, D. Verrier, A.C. Scholer, D. Ruah, V. Garat, D. Lecarpentier, P. Tétart, B. Maliverney, S. Massara, Studies on French SFR Advanced Core Designs, Proceedings of ICAPP 08, Anaheim, CA USA, 08-12/06/2008
- [1.12] L. Buiron, D. Verrier, A.C. Scholer, S. Massara, T. Jourdeuil, A Break Even Oxide Fuel Core For An Innovative Sodium-Cooled French Fast Reactor : Core Flexibility, Proceedings of ICAPP'10, San Diego, CA, USA, June 13-17, 2010
- [1.13] AIEA, Echelle INES
- [1.14] J.M. Broughton, J.M., P. Kuan, D.A. Petti, E.L. Tolman, A scenario of the Three Mile Island unit 2 accident, Nuclear Technology 87 (1989) 34-53.
- [1.15] B.R. Seghal., Light Water Reactor (LWR) safety, Nuclear Engineering and Technology, Vol 38, N°8, December 2006
- [1.16] P. Hofmann, Current knowledge on core degradation phenomena, a review, Journal of Nuclear Materials 270 (1999) 194-211
- [1.17] IRSN, CEA, R&D relative aux accidents graves dans les réacteurs à eau pressurisée: Bilan et perspectives, Rapport IRSN-2006/73 Rev 1, Rapport CEA-2006/474 Rev 1, 2006
- [1.18] Groupe Consultatif Français de Sûreté: C. Clement, B. Maliverney, D. Mulet-Marquis, J.F. Sauvage, B. Guesdon, B. Carlucc, S. Ehster, D. Grenèche, P. Anzieu, G.L. Fiorini, Safety approach for the design and the assessment of future nuclear systems, Proceedings of ICAPP'07, Nice, France, May 13-18, 2007
- [1.19] G.L. Fiorini, European Commission - 7th Framework programme - The Collaborative Project on European Sodium Fast Reactor (CP ESFR), Proceedings of ICAPP'09, Tokyo, Japan, May 10-14, 2009
- [1.20] S. Beils, B. Carlucc, N. Devictor, G.L. Fiorini, J.F. Sauvage, Safety for the Future Sodium cooled Fast Reactors, Proceedings of International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles FR09, December 7-11, 2009, Kyoto, Japan
- [1.21] C. Le Rigoleur, G. Kayser, G. Maurin, B. Magnon, "The Internal Core Catcher in Super Phenix 1", Actes de la Conférence de Lyon, Proceedings of the LMFBR Safety Topical Meeting, 19 – 23/07/1982
- [1.22] L. Baker, Core debris behavior and interactions with concrete, Nuclear Engineering and Design 42 (1977)137 - 150
- [1.23] M. Fischer, The severe accident mitigation concept and the design measures for core melt retention of the European Pressurized Reactor (EPR), Nuclear Engineering and Design 230 (2004), 169 – 180
- [1.24] A.S. Sidorov, A. Nedorezov, M. Rogov, V. Novak, J. Kukhtevich, V. Bezlepkin, V. Khabenski, V. Granovski, S. Beshta, "The Device for Core Melt Localisation at the Tyan'van Nuclear Power Station with a VVER-1000 Reactor", Thermal Engineering, vol. 48, n°9, 2001, pp. 707 – 712

Chapitre 2. ETAT DE L'ART SUR LES MOYENS DE MITIGATION PERMETTANT LE CONTROLE DE LA REACTIVITE DANS UN REACTEUR A NEUTRONS RAPIDES A CALOPORTEUR SODIUM

Résumé:

Dans ce chapitre sont présentés deux types de systèmes de mitigation d'un accident grave avec la fusion du cœur du réacteur envisageables pour le RNR-Na de génération IV, contenant un matériau sacrificiel. Les premiers permettent d'intervenir au plus près du cœur du réacteur et garder le corium en état sous-critique grâce à l'absorbant carbure de bore : il s'agit surtout des systèmes d'arrêt complémentaires (SAC). Parmi ceux-ci, le système d'arrêt complémentaire passif fusible SEPIA semble être le plus prometteur pour le réacteur de conception française. Le deuxième type de systèmes de mitigation décrit ici est le récupérateur de corium. Son rôle est de contenir le corium et de le stabiliser. Pour cela, des matériaux sacrificiels diluants devraient être utilisés. Les récupérateurs des RNR-Na antérieurs ou actuels ne contiennent pas ce type de matériaux. Ainsi, des récupérateurs de génération III, plus innovants du fait de l'utilisation de ces matériaux, sont également présentés.

2.1. Régulation de la réactivité au plus près du cœur du réacteur

2.1.1. Différents systèmes d'arrêt contenant un matériau absorbant

2.1.1.1. Barres de contrôle

Comme dans les RNR-Na déjà développés, une série de systèmes d'arrêt sera utilisée dans les RNR-Na de génération IV. Ces systèmes d'arrêt contiennent un matériau absorbant, capable d'absorber des neutrons issus de la réaction nucléaire, et donc de contrôler la réactivité dans le cœur du réacteur. Leur architecture s'inspire des systèmes d'arrêt utilisés dans SuperPhénix et étudiés dans le cadre du projet EFR.

L'architecture de base des systèmes d'arrêt est celle des barres de contrôle, communément utilisés dans tous les types de réacteur [2.1, 2.2]. En situation d'urgence, la chute des barres est provoquée par l'ouverture de disjoncteurs sur la ligne d'alimentation électrique de l'ensemble des mécanismes de commande des grappes. Ces systèmes sont automatiques, c'est-à-dire qu'ils dépendent du système général de protection de la centrale nucléaire qui est déclenché en cas d'incident ou d'accident.

Les barres de contrôle utilisées dans SuperPhénix [2.3] dans le Système de Commande principal sont représentées sur la *Figure 2-1(a)*. Chaque barre de contrôle est composée d'une partie extérieure hexagonale similaire à celles des assemblages contenant le combustible et à l'intérieur d'une barre absorbante. La barre absorbante est composée d'un faisceau d'aiguilles absorbantes, d'une enveloppe interne, d'un tube-guide supérieur et d'un dispositif de levage connecté au

mécanisme d'actionnement. Le faisceau comprend 32 aiguilles absorbantes et 12 aiguilles vides pour un meilleur refroidissement. Une aiguille absorbante est représentée sur la *Figure 2-1(b)*. Les aiguilles sont séparées par un espace où circule le sodium pour éviter des interactions mécaniques en cas de gonflement des pastilles d'absorbant. Des événements permettent l'évacuation de l'hélium créé lors de l'activation des absorbants à travers les bouchons inférieur et supérieur directement dans le circuit primaire.

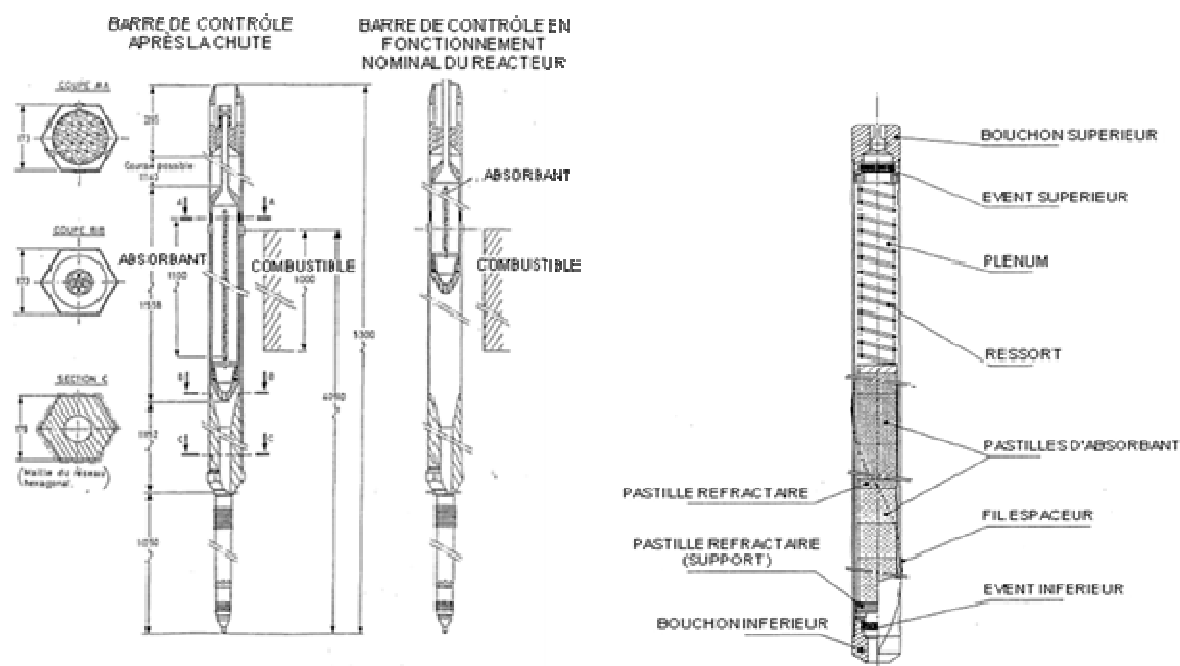


Figure 2-1 : Système principal de commande de SuperPhénix avec (a) une barre de contrôle (b) une aiguille absorbante

2.1.1.2. Systèmes d'arrêt complémentaires passifs

Dans l'objectif de la démonstration robuste de sûreté pour les réacteurs RNR-Na de génération IV, des améliorations seront apportées au niveau du contrôle de la réactivité près du cœur du réacteur [2.2]. Une de ces améliorations est la définition et la mise en place de systèmes alternatifs, passifs, en complément de systèmes d'arrêt de base automatiques. L'intérêt des systèmes d'arrêt complémentaires passifs est d'assurer l'insertion de l'anti-réactivité au niveau du cœur du réacteur en cas de la défaillance des systèmes d'arrêt automatiques.

De nombreux systèmes complémentaires passifs ont déjà été étudiés dans le cadre de différents projets de réacteurs RNR-Na. La plupart de ces dispositifs agissent en introduisant un matériau absorbant au niveau de la zone fissile du réacteur. Mais il existe également des dispositifs qui assurent l'injection de l'anti-réactivité de manière différente. Il s'agit par exemple du système GEM (« Gas Expansion Module »).

2.1.1.2.1 Dispositifs passifs agissant par l'augmentation des fuites neutroniques

Le système GEM (« Gas Expansion Module ») a été envisagé par les Japonais dans le cadre du projet du démonstrateur DFBR (projet arrêté) [2.4] et par l'Inde dans le

cadre du réacteur PFBR [2.5]. Le principe de fonctionnement du système japonais est schématisé sur la *Figure 2-2*. Il s'agit du seul système présenté dans ce mémoire qui n'est pas basé sur le principe d'arrêt de réaction nucléaire en chaîne par les matériaux absorbants mais par l'augmentation des fuites neutroniques vers l'extérieur du cœur du réacteur. Les neutrons étant moins nombreux dans le cœur, ils ne peuvent plus perpétuer la réaction en chaîne. Ainsi, l'emballement de la réaction nucléaire peut être évité.

Le module est un assemblage sans combustible, fermé en haut et où la partie inférieure est ouverte sur le plénum sodium sous pression. Du gaz, argon, est contenu dans la partie supérieure du module, au-dessus du sodium. Dans le cas de perte de débit de sodium, l'argon se détend et expulse le sodium en dehors du module. Ceci permet l'augmentation des fuites neutroniques, et par conséquent l'insertion d'anti-réactivité. Le système GEM serait suffisant pour prévenir l'accident ULOF (« Unprotected Loss of Flow » = accident lié à la perte de refroidissement du cœur par le sodium primaire) si suffisamment de modules étaient disposés autour du cœur fissile (66 modules pour le DFBR japonais). Néanmoins ce système est très sensible aux fluctuations du niveau du sodium à l'intérieur et l'inspection de ce niveau et de la pression seraient très difficiles. Ainsi, ni les Japonais, ni les Indiens n'ont retenu ce système pour leurs réacteurs.

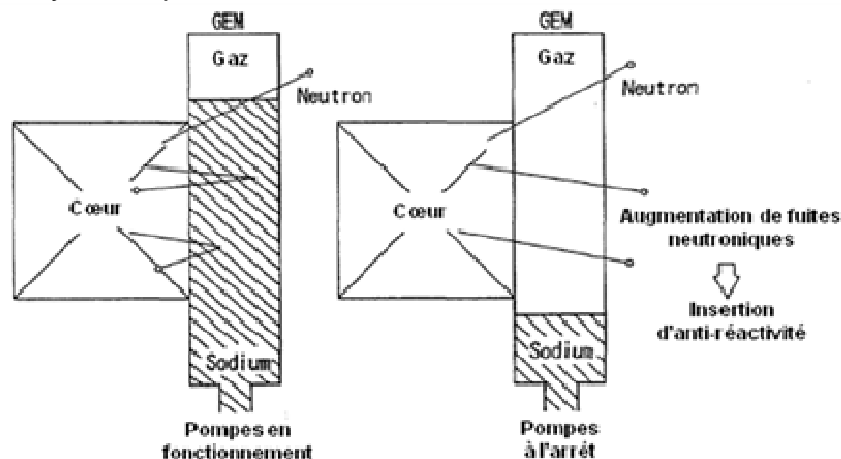


Figure 2-2 : Principe de fonctionnement du système passif GEM (Module d'Expansion Gazeuse)

2.1.1.2.2 Dispositifs passifs utilisant un matériau absorbant

Plusieurs types de dispositifs passifs contenant un matériau absorbant ont été étudiés pour une éventuelle utilisation dans les RNR-Na. Ils se différencient principalement par le dispositif d'actionnement passif qui permet le relâchement du matériau absorbant ou des barres contenant le matériau absorbant. Une fois le dispositif actionné, la chute des barres ou du matériau se fait par gravité.

Le dispositif d'actionnement passif le plus étudié est le déclenchement dans le cas de l'élévation anormale de la température. Ce phénomène déclencheur est la conséquence directe des trois transitoires non protégés ULOF, ULOHS et UTOP (perte de refroidissement du cœur, perte de la source froide et augmentation de la puissance).

Les trois dispositifs sensibles à la température suivants ont été envisagés :

Le premier mécanisme considéré fait appel à l'expansion thermique du sodium. Dans le cas du projet européen EFR, un dispositif d'expansion thermique, appelé ATHENA (abréviation allemande pour « Arrêt par l'Expansion Thermique de sodium »), a été étudié [2.6]. Son schéma est représenté sur la *Figure 2-3*. Il s'agit de deux mécanismes coaxiaux, primaire et secondaire, reliés par un mécanisme d'activation. Le mécanisme primaire est relié à la barre contenant l'absorbant. Le mécanisme secondaire contient un bidon partiellement rempli de sodium liquide. Le sodium a un coefficient d'expansion thermique élevé. Il est plus de quatre fois plus grand que celui du matériau de l'enveloppe, l'acier inoxydable. Ainsi, lorsque la température du sodium augmente, son niveau dans le bidon augmente. Lorsque le niveau de sodium dans le bidon atteint la limite supérieure, le mécanisme d'activation actionne le mécanisme primaire et la barre contenant l'absorbant chute par gravité au niveau de la zone fissile. Dans le cas d'ATHENA, le niveau initial de sodium a été fixé de sorte à avoir une température d'activation égale à 500°C. Des calculs ont montré que ce dispositif peut prévenir l'ébullition de sodium et la fusion du combustible dans le cas des accidents ULOF et UTOP.

Le deuxième mécanisme utilise la température de Curie d'un électroaimant à laquelle il perd son pouvoir magnétique. Ce mécanisme a été étudié depuis 1986 dans le cadre du projet japonais DFBR [2.4] et a été repris pour le projet actuel de réacteur JSFR [2.7]. Le système, appelé SASS (« Self-Actuated Shutdown System »), est représenté sur la *Figure 2-4*.

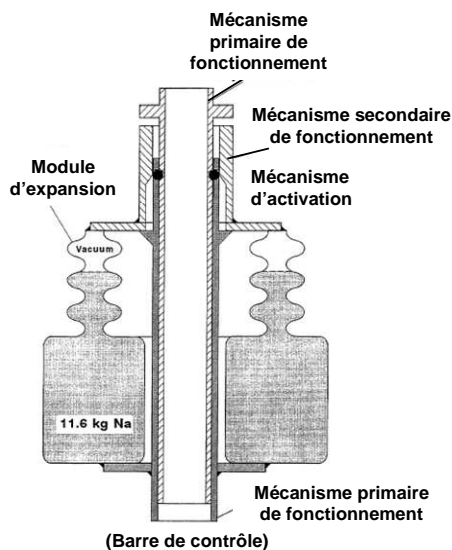


Figure 2-3 : Schéma du système passif ATHENA étudié dans le cadre du projet EFR. Ce système, sensible à la température, est basé sur l'expansion thermique de sodium.

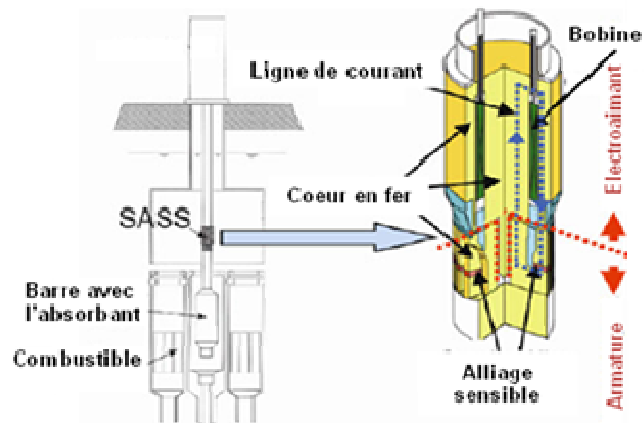


Figure 2-4 : Schéma du système passif SASS étudié dans le cadre du projet du réacteur japonais JSFR. Ce système, sensible à la température, utilise la température de Curie d'un électroaimant.

Ce système est composé d'un électroaimant et d'une armature. L'alliage 30%Ni – 32%Co – Fe, caractérisé par une température de Curie de 680°C, est placé dans l'armature. En cas d'accident, lorsque la température dépasse la température de Curie, la résistance magnétique de l'alliage augmente ce qui a pour conséquence la perte de la force magnétique qui retenait la barre contenant l'absorbant. La barre arrive alors au niveau de la zone fissile par chute gravitaire.

Ce système passif a été choisi par les Japonais pour sa réponse rapide, sa facilité d'inspection et son aptitude à arrêter les trois accidents de référence UTOP, ULOF et ULOHS. Après les essais hors-pile, le système est testé depuis 1995 en-pile dans le réacteur Joyo pour caractériser l'influence du rayonnement sur ses matériaux. Un système passif à point de Curie, appelé SADE (Self-Actuating DEvice) est également envisagé par l'Inde [2.5].

Le troisième mécanisme fait appel à un matériau qui par sa fusion à une température donnée permet le relâchement de l'absorbant au niveau du cœur du réacteur.

Dans le cadre du projet français du réacteur RNR-Na de génération IV, les études s'orientent vers des systèmes d'arrêt complémentaires fusibles utilisant ce mécanisme, appelés SEPIA (SEntinelle Passive d'Insertion d'Antiréactivité) [2.1]. Des études avaient déjà été réalisées sur ce sujet dans le cadre du réacteur SuperPhénix [2.8, 2.9].

Le principe de fonctionnement d'un système SEPIA est schématisé sur la Figure 2-5. Les billes d'absorbant sont placées dans le plan supérieur de la zone combustible du cœur. La structure granulaire de l'absorbant serait retenue par une matrice support fusible sensible à la température. La chaleur est apportée au support fusible en aluminium par le sodium qui circule dans la zone inter-assemblage. Le choix de matériau pour la matrice support thermique s'est porté sur de l'aluminium.

En effet, dans le cas d'une défaillance totale des barres de contrôle combinée avec une perte de débit de sodium, la fusion rapide de la grille support est souhaitée pour que l'absorbant puisse tomber au niveau de la zone fissile et y agir. L'aluminium ayant une température de fusion de 660°C (une marge de 100°C par rapport au fonctionnement nominal du réacteur) et une très bonne conductivité thermique (environ trois fois supérieure à celle de sodium), la fusion rapide de la grille sera assurée. De plus, la solubilité négligeable du sodium dans l'aluminium assure une bonne compatibilité aluminium – sodium.

Mais l'aluminium peut se dégrader du point de vue mécanique à la température de fonctionnement normal du réacteur. Afin de pallier à ce problème, l'aluminium sera renforcé par des fibres d' Al_2O_3 ou de SiC.

D'après les calculs, les systèmes SEPIA protégeraient le réacteur des accidents de type ULOF, UTOP et ULOHS.

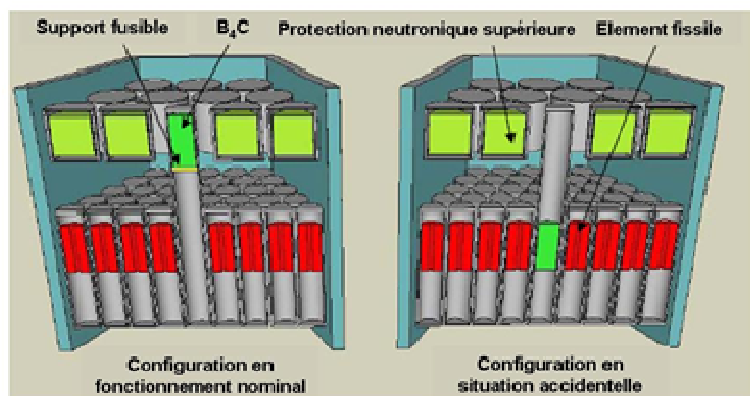


Figure 2-5 : Principe de fonctionnement du système passif SEPIA étudié dans le cadre du réacteur européen SFR. Ce système, sensible à la température, utilise un alliage à bas point de fusion pour le relâchement de l'élément absorbant.

2.1.2. Choix du carbure de bore en tant que matériau absorbant pour le contrôle de la réactivité près du cœur du réacteur

Le carbure de bore est le matériau utilisé pour le contrôle de la réactivité dans les réacteurs nucléaires en général, et particulièrement dans les réacteurs à neutrons rapides. En effet, il s'agit d'un très bon absorbant neutronique grâce à sa teneur élevée en bore, sa très bonne stabilité chimique et son caractère réfractaire. Le B_4C a été initialement choisi sur les critères d'efficacité neutronique et de disponibilité. Les autres aspects, liés par exemple au comportement du matériau sous irradiation, n'ont été traités qu'en prenant compte les premiers retours d'expérience.

Le B_4C est utilisé dans quelques-uns des REP, réacteurs à eau pressurisée, actuellement en service en France, et a été testé dans les réacteurs RNR-Na russes BN 350 et BN 600 et français Phénix et Superphénix. Dans tous les systèmes d'arrêt automatiques et passifs des réacteurs RNR-Na présentés dans le paragraphe 2.1.1, le matériau absorbant choisi était le carbure de bore.

L'absorption neutronique a lieu principalement au niveau de l'isotope de bore ^{10}B . La teneur naturelle en ^{10}B au sein du bore est de 19,8% atomiques. Dans le cas des RNR-Na, les neutrons ne sont pas ralentis par un modérateur (contrairement aux REP). La section efficace d'absorption dans le B_4C est pour les spectres rapides plus faible que pour les spectres thermiques des REP, même si elle est importante par rapport à d'autres absorbants neutroniques. Ainsi, les pastilles denses de B_4C , sont souvent fortement enrichies en ^{10}B . Dans le cas du réacteur Phénix, le carbure de bore était enrichi à 90% en ^{10}B .

La durée de vie des éléments absorbants en B_4C est limitée par l'épuisement du ^{10}B , mais surtout par leur dégradation.

Des études des propriétés et du comportement sous irradiation des pastilles de B_4C ont été réalisées par les Russes dans le réacteur BN 600 [2.10], les Japonais dans le réacteur Joyo [2.11] et par les Français dans le réacteur Phénix [2.3, 2.12]. Ces études ont permis de bien connaître le B_4C et de proposer des améliorations pour les barres de contrôle des futurs RNR-Na.

La réaction d'absorption ($^{10}B + ^1_0n \rightarrow ^7_3Li + ^4_2He + 2,3 \text{ MeV}$) qui a lieu sous irradiation induit plusieurs phénomènes, conduisant à la dégradation des pastilles de B_4C : la fissuration, le gonflement, l'abaissement de la conductivité thermique du matériau ou encore la rétention de l'hélium. La puissance dégagée lors des captures neutroniques (environ 2,3 MeV) est répartie dans le matériau absorbant. Or, comme la conductivité thermique de l'absorbant est assez faible, il existe une différence de température importante entre l'extérieur, plus froid, et le cœur de la pastille (plus chaud). Les contraintes résultant de cette différence de température sont responsables de la fissuration radiale de la pastille, qui peut être visualisée sur la *Figure 2-6*. Ces contraintes augmentent au cours de la vie de la pastille, car la conductivité thermique diminue avec les captures neutroniques. Le gonflement du matériau dû à l'accumulation de l'hélium produit lors des captures neutroniques contribue également à la fissuration du matériau, ainsi qu'à l'interaction entre la pastille et la gaine. Pour le nombre de captures typiques pour un RNR-Na de 10^{22} captures/cm³, 380 cm³ d'hélium sont produits pour 1 cm³ de B_4C [2.13].

La dégradation du matériau absorbant peut être limitée par exemple par la circulation du sodium (évacuation de la puissance thermique favorisée) ou par la diminution du diamètre des pastilles (différence de température moins importante).

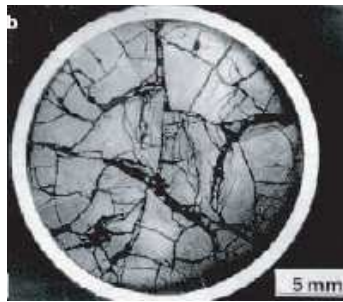


Figure 2-6: Coupe d'un élément absorbant de type Phénix contenant des pastilles irradiées de carbure de bore

Avec toutes les études réalisées sur le carbure de bore, le phénomène de dégradation des pastilles sous irradiation est à ce jour bien connu et maîtrisable. Le carbure de bore est faiblement radioactif à la sortie du réacteur. Il a une section efficace d'absorption importante dans le spectre des neutrons rapides qui peut être encore augmentée par l'enrichissement en isotope bore 10. De plus il est facile à trouver sur le marché et à un prix raisonnable. Pour toutes ces raisons il reste le candidat principal pour les futurs RNR-Na [2.14].

2.1.3. Autres absorbants utilisés pour le contrôle de réactivité près du cœur du réacteur

2.1.3.1. Dans les RNR-Na

Dans les RNR-Na, l'oxyde d'euporium Eu_2O_3 naturel a été étudié en tant que matériau alternatif au carbure de bore.

Son comportement sous irradiation a été étudié dans les réacteurs russes BOR-60 et BN 600 [2.15]. Dünner et al. ont également considéré le dioxyde d'euporium lors de la sélection des matériaux absorbants pour le démonstrateur allemand à neutrons rapides refroidi au sodium SNR 300 [2.16].

L' Eu_2O_3 a une section efficace d'absorption neutronique élevée sous flux des neutrons rapides, juste derrière le B_4C . Cette section efficace ne se dégrade pas au cours de l'irradiation car les réactions d'absorption successives produisent des isotopes d'euporium et ensuite de gadolinium qui ont également des capacités d'absorption.

Concernant le comportement du matériau sous irradiation, l' Eu_2O_3 se fissure et gonfle moins que le B_4C , du fait de la non production d'hélium. La fissuration d' Eu_2O_3 est surtout due à la dissociation de l'oxyde en EuO à haute température.

Mais l' Eu_2O_3 n'a pas été choisi en tant que matériau absorbant dans les réacteurs rapides surtout à cause de son coût élevé et son caractère radioactif après l'irradiation. En effet, les radionucléides produits sous irradiation ^{152}Eu , ^{154}Eu et ^{155}Eu sont des émetteurs de rayonnement gamma puissants et à vie relativement longue, ce qui pose un problème de transport et de stockage des déchets.

2.1.3.2. Dans les réacteurs à eau

Le carbure de bore B_4C est un matériau absorbant très efficace sous le flux des neutrons thermiques, mais il est sujet à un très fort gonflement sous irradiation conduisant à sa fragilisation et à la destruction des barres le contenant. Il est ainsi utilisé seulement pour contrôler certains des réacteurs à eau actuels en France, les REP de dernière génération de 1300 MW, placé dans les zones à faible flux neutronique, dans la partie haute des barres de contrôle, lors du fonctionnement nominal des réacteurs [2.13, 2.17]. Dans ces réacteurs, le pilotage en fonctionnement nominal se fait à l'aide d'un autre absorbant : l'alliage 80% Ag – 15% In – 5% Cd, appelé AIC [2.13, 2.17, 2.18]. Dans les REP français les plus anciens, ceux de 900 MW, l'AIC est le seul absorbant utilisé. L'alliage AIC a été inventé pour remplacer le hafnium [2.19] qui était le matériau absorbant utilisé dans les premiers réacteurs. Mais le hafnium est devenu rare dans les années 1960, ce qui a poussé les chercheurs à trouver un matériau équivalent en termes d'absorption neutronique sous un flux de neutrons thermiques.

La production de hafnium est repartie dans les années 1980 avec la production accrue de zirconium utilisé pour les crayons des réacteurs (Le hafnium et le zirconium sont issus du même minerai). Le hafnium est ainsi devenu de nouveau candidat pour être absorbant neutronique dans les barres de contrôle des réacteurs à eau, comme par exemple dans le réacteur russe à eau pressurisée de troisième génération VVER-1000 (« Voda Voda Energo Reactor », réacteur énergétique refroidi à l'eau et modéré à l'eau) [2.17, 2.20].

D'autres matériaux absorbants ont été étudiés par les russes pour l'utilisation dans les réacteurs VVER-1000. Il s'agit du titanate de dysprosium ($Dy_2O_3 - TiO_2$) [2.17, 2.20 - 2.22], hafnate de dysprosium ($Dy_2O_3 - HfO_2$) [2.23] et du titanate de gadolinium ($Gd_2O_3 - TiO_2$) [2.22].

Les barres de contrôle du réacteur VVER-1000 récemment construit en Inde sur le site de Kudankulam contiennent majoritairement du B_4C et du titanate de dysprosium disposés au fond de la barre sur une hauteur de 30 cm [2.24].

La Figure 2-7 représente l'efficacité comparée des absorbants B_4C naturel, AIC, Hf et Dy_2TiO_5 en spectre neutronique REP en fonction de la durée d'irradiation. Le B_4C est très efficace mais ces capacités diminuent fortement à cause du gonflement au cours de l'irradiation au profit du titanate de dysprosium et du hafnium.

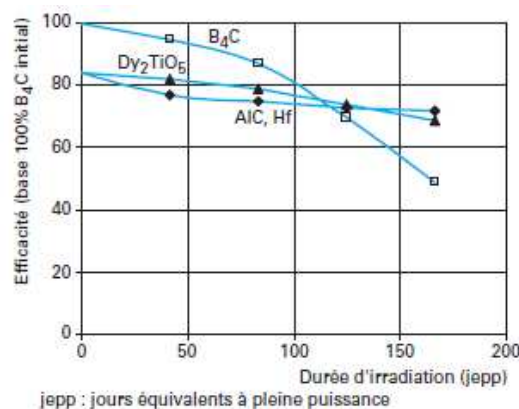


Figure 2-7 : L'efficacité comparée des absorbants B_4C naturel, AIC, Hf et Dy_2TiO_5 en spectre neutronique REP en fonction de la durée d'irradiation [2.25]

2.2. Récupérateur de corium

2.2.1. Fonction d'un récupérateur

Le récupérateur sert à contenir le corium dans le cas d'un accident grave lié à la fusion du cœur du réacteur.

Les fonctions principales de ce récupérateur sont les suivantes [2.26] :

- Contenir les composants de corium (liquides ou solides)
- Assurer la sous-criticité du corium
- Evacuer la puissance résiduelle
- Minimiser les fuites des matériaux radioactifs et des gaz ou vapeurs diverses
- Protéger le puits de cuve

Les réacteurs actuels à eau (deuxième génération de réacteurs) ne possèdent pas un tel récupérateur. Les deux sous-parties suivantes présenteront les récupérateurs de corium des réacteurs RNR-Na qui ont été déjà développés et ceux des réacteurs à eau de troisième génération, contenant des matériaux sacrificiels.

2.2.2. Les récupérateurs des réacteurs RNR-Na déjà développés

2.2.2.1. Superphénix

Le récupérateur de corium qui a été conçu pour le Superphénix constitue la référence dans le domaine. La cuve du Superphénix et le schéma de son récupérateur (« cendrier ») sont représentés sur les *Figures 2-8 et 2-9*.

Il est question d'un récupérateur interne placé en fond de cuve du réacteur [2.27, 2.28]. Il a été constitué d'un plateau en acier inox, légèrement incliné vers la périphérie, de 8 m de diamètre et de 2 cm d'épaisseur. Une autre plaque de 2 cm d'épaisseur en acier inox a été placée au-dessus de la première plaque pour absorber les chocs thermiques. Une cheminée centrale a été située au milieu. Une structure supportant l'ensemble a été séparée de la paroi de la cuve par un faible espace calculé pour éviter l'endommagement du récupérateur en cas de déformation de la cuve lors d'un accident. Cette structure a été également destinée à recueillir de fines particules qui ne se seraient pas déposées sur le récupérateur.

Le récupérateur de corium du Superphénix a été initialement conçu pour recueillir la quantité de corium correspondant à la fusion de sept assemblages (scénario de fusion localisée), à savoir un mélange de 750 kg de combustible et de 230 kg d'acier inoxydable. Le mélange a été supposé homogène. De plus, il a été postulé que le mélange serait solidifié et fragmenté en fines particules par le sodium environnant et que ces particules s'aggloméreraient sur le récupérateur de manière à former une couche uniforme. Des calculs ont montré que sous cette forme le risque de recriticité serait évité. En effet, il faudrait un cône de débris correspondant à 24 assemblages pour que le mélange redevienne critique.

Le cas d'un accident impliquant la fusion du cœur entier (39 t de corium) a été traité par la suite. Des calculs de tenue mécanique ont montré que le récupérateur peut supporter 37,7 t de corium, à savoir 97% du cœur entier.

Cependant de nombreuses hypothèses ont été faites pour effectuer ces calculs qui risquent d'être incompatibles avec le niveau de sûreté exigé pour la quatrième génération.

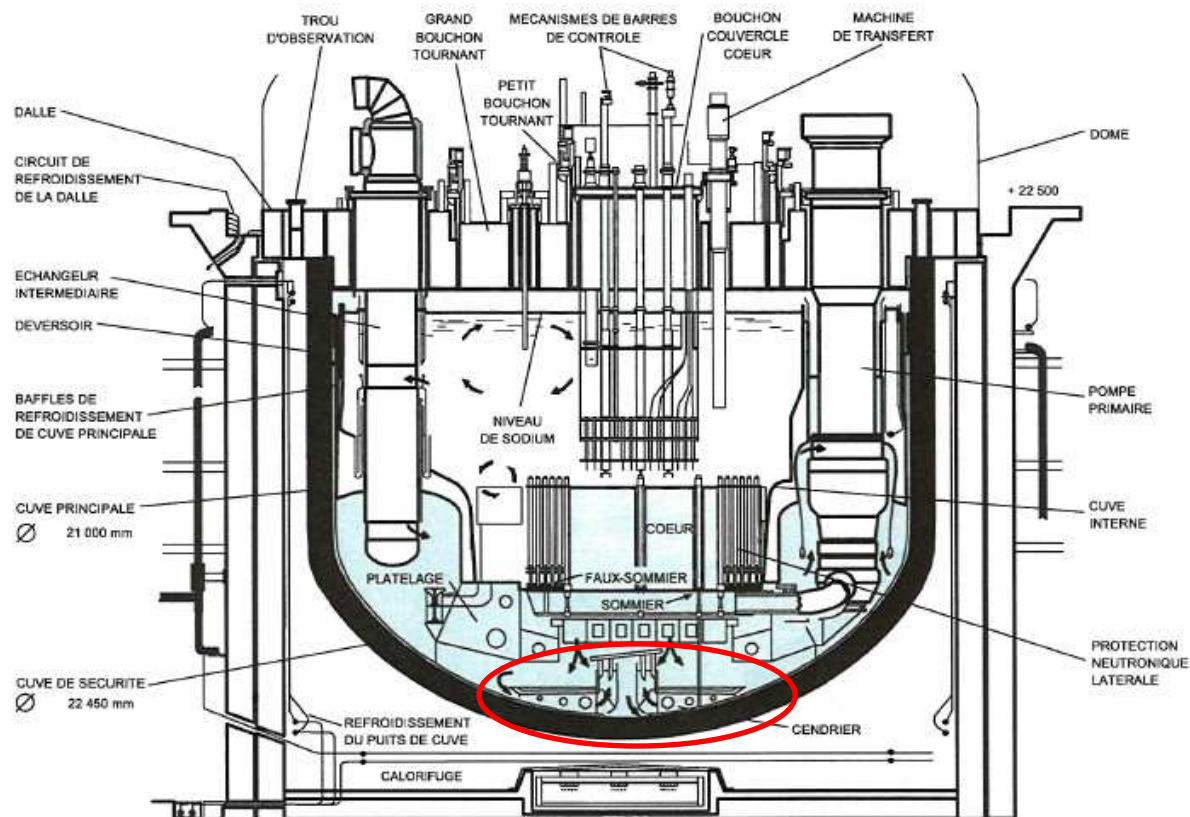


Figure 2-8: Schéma intégral du réacteur du Superphénix. Le récupérateur de corium est entouré en rouge.

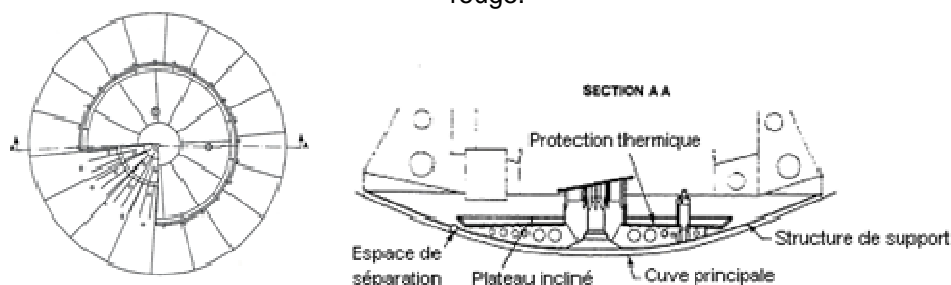


Figure 2-9: Schéma intégral du récupérateur du Superphénix en fond de cuve

2.2.2.2. BN 800

BN 800 est un réacteur russe à neutrons rapides refroidi au sodium en construction. La divergence de ce réacteur est prévue en 2014.

Le récupérateur de corium du réacteur BN 800 ressemble à celui de Superphénix [2.29]. Les différences consistent en sept cheminées verticales destinées à favoriser la circulation du sodium en situation accidentelle et en l'utilisation d'un métal réfractaire, le molybdène, pour recouvrir le plateau, les cheminées et toute la structure en acier.

2.2.2.3. PFBR

PFBR est un RNR-Na de 500 MWe indien, dont la fin de la construction est prévue en 2010 [2.30]. Des calculs poussés de criticité ont été réalisés par Rao et al. [2.31] car une des exigences requises pour le récupérateur est de maintenir le corium en régime sous-critique après un accident de fusion du cœur. Il a été montré que la sous-criticité est assurée par un mélange uniforme du combustible et de l'acier. Cependant l'homogénéité n'est qu'une hypothèse. Pour être sûr d'éviter le risque de recriticité, Rao et al. ont proposé l'ajout d'un poison neutronique, tel que B_4C ou le gadolinium, à la surface du récupérateur. Le schéma d'un tel système est représenté sur la Figure 2-10. Un autre moyen de garantir la sous criticité serait de placer des tubes en acier où circulerait un liquide refroidissant, comme on peut le voir à droite sur la Figure 2-10. Les absorbeurs de neutrons pourraient aussi être dispersés dans ce liquide. Mais finalement, l'option choisie pour le récupérateur du PFBR est un récupérateur simple de type Superphénix en acier inoxydable 316 LN, avec une seule cheminée centrale. Ce récupérateur de 6,4 m de diamètre a été conçu pour recueillir le corium issu de la fusion de sept assemblages.

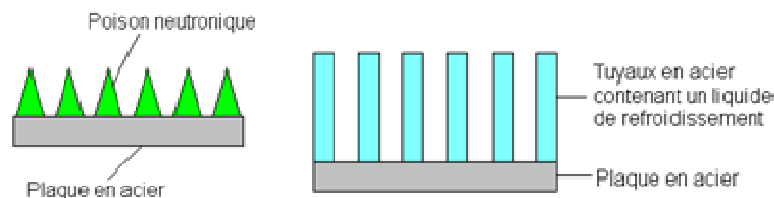


Figure 2-10 : Schémas des récupérateurs proposés pour PFBR

2.2.3. Récupérateurs avec des matériaux réfractaires

Le récupérateur de corium du Superphénix présenté précédemment ne contenait pas de matériaux spéciaux qui empêcheraient le percement de la cuve du réacteur dans le cas d'arrivée de débris ou de jet de corium. Une des solutions pour contenir le corium dans le récupérateur serait de disposer à l'intérieur un matériau très réfractaire, avec une température de fusion bien supérieure à celle de l'acier inoxydable constituant la structure du récupérateur. La température de fusion de ce matériau devrait être également supérieure à la température de corium à son arrivée.

2.2.3.1. Réacteur à eau bouillante ESBWR : Récupérateur BIMAC

Le réacteur à eau bouillante américain de troisième génération ESBWR (Economic Simplified Boiling Water Reactor), conçu par General Electric Hitachi, prévoit un récupérateur interne de corium appelé BIMAC (Basemat- Internal Melt Arrest and Coolability device) [2.32].

Le récupérateur BIMAC, représenté sur la Figure 2-11, contient une série de tuyaux de refroidissement en acier inoxydable incrustés dans le béton renforcé placé dans la partie basse du récupérateur. Ces tuyaux ont un diamètre de 10 cm et leur épaisseur est de 1 cm. Au-dessus des tuyaux se trouve une couche de matériau réfractaire de 20 cm. Le matériau réfractaire choisi a été la zircone, ZrO_2 .

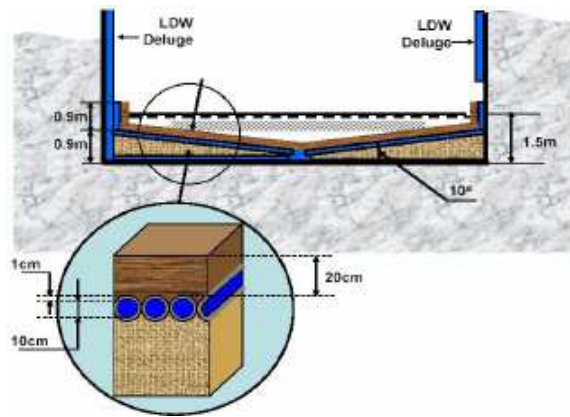


Figure 2-11 : Récupérateur BIMAC du réacteur américain à eau bouillante de génération III+, ESBWR

2.2.3.2. Réacteur à neutrons rapides SNR-300

Le démonstrateur allemand à neutrons rapides refroidi au sodium SNR-300 contenait également un récupérateur sous la cuve du réacteur. Les concepteurs de ce récupérateur ont disposé à l'intérieur de l'oxyde d'uranium appauvri UO_2 en tant que matériau réfractaire [2.33]. L'avantage de ce matériau est de ne pas apporter de nouveaux éléments dans le réacteur, l' UO_2 faisant déjà partie du corium. De plus, il s'agit d'un excellent matériau réfractaire.

Cependant, L. Baker souligne le coût élevé, à l'époque, de ce matériau dont une grande quantité est nécessaire (ce n'est plus le cas aujourd'hui car on dispose des réserves considérables d' UO_2 usé).

2.2.4. Les récupérateurs utilisant des matériaux sacrificiels dans les réacteurs à eau

Une autre solution pour contenir le corium dans le récupérateur est d'utiliser des matériaux sacrificiels diluants à la place des matériaux réfractaires. L'emploi de tels matériaux permettrait la stabilisation du combustible fondu par le mélange et la dilution. Les récupérateurs des réacteurs de troisième génération, présentés dans cette sous-partie, contiennent des matériaux sacrificiels. Même si ces réacteurs utilisent l'eau comme caloporteur et non le sodium, les idées de conception sont à considérer.

2.2.4.1. Fonction des matériaux sacrificiels

En fonctionnement nominal, le matériau choisi doit être inerte chimiquement et non altérable ou activable par le flux neutronique.

Lors de l'interaction avec le corium fondu, on souhaite [2.34, 2.35] :

- Une réaction endothermique pour diminuer la température du bain,
- Maintenir la matière fissile en état sous-critique,
- Un relâchement minimisé de gaz, vapeurs, et aérosols et principalement des produits radioactifs,
- Une stabilité en présence des contraintes dynamiques, mécaniques ou thermiques,
- Une compatibilité avec le caloporteur.

Après le mélange, la création d'un système solide stable sous l'effet des phénomènes chimiques ou radiochimiques internes est souhaitée.

Une fois l'accident maîtrisé, la séparation des éléments doit être facile et économique.

Il est également important de s'attacher à la faisabilité technologique et au coût du matériau, ainsi qu'à la possibilité de simuler son comportement dans différentes conditions thermique, chimiques et mécaniques.

2.2.4.2. EPR

Le récupérateur de corium de l'EPR est représenté sur la *Figure 2-12*. Il s'agit d'un récupérateur hors cuve [2.36].

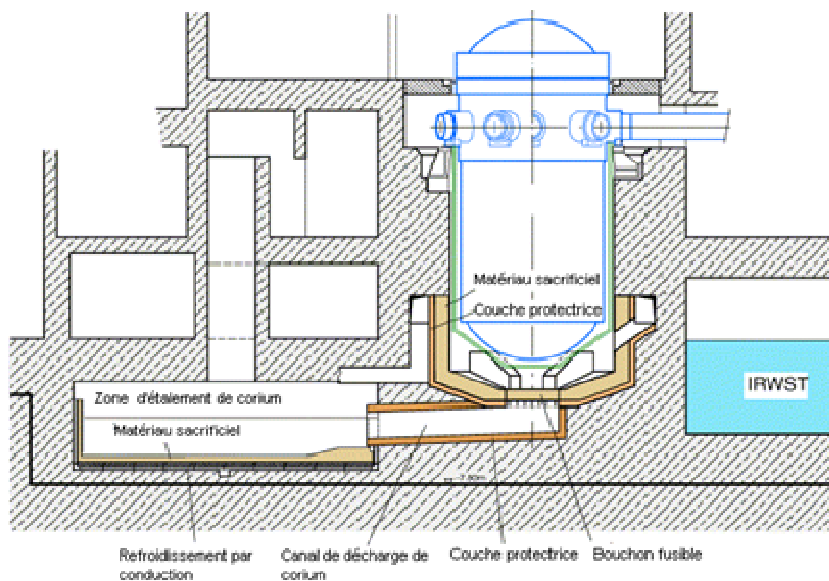


Figure 2-12: Description du récupérateur de corium de l'EPR

Dans l'hypothèse d'un accident de fusion du cœur, la récupération de corium se fait en trois étapes. D'abord, le corium est retenu temporairement dans le puits de cuve jusqu'à en recueillir sa totalité. Ici, le corium se mélange une première fois à un matériau sacrificiel. Il s'agit d'un béton ferro-siliceux, constitué d'agréats de silice et d'hématite, de ciment de Portland et d'eau. Le corium interagit, avec le matériau sacrificiel et le consomme progressivement, jusqu'à percer la porte au fond du puits de cuve. Les parois de la cuve sont protégées par un matériau réfractaire, la zircone, afin d'éviter des fuites de corium en dehors du canal prévu à cet effet.

Une fois le matériau sacrificiel consommé, il est prévu que le corium passe dans le canal de décharge jusqu'à la zone d'étalement du corium. Les parois du canal de décharge sont, de la même manière que la cuve, protégées par un matériau réfractaire.

La zone d'étalement, située à l'extérieur du puits de cuve du réacteur, contient aussi un matériau sacrificiel. Le corium s'y étale, se mélange à un béton (siliceux) et des stratifications se forment. En effet, les oxydes ayant une densité plus faible que la

partie métallique du mélange (du fait de leur mélange avec le béton sacrificiel du puits de cuve), se retrouvent au-dessus du métal.

Enfin, le mélange est refroidi. La partie inférieure est refroidie par une circulation d'eau dans une structure métallique de refroidissement et la partie supérieure est noyée par l'eau. Le mélange est stabilisé en quelques heures et solidifié complètement en quelques jours.

2.2.4.3. VVER-1000-91

Le récupérateur de corium du réacteur VVER-1000-91 est représenté sur la *Figure 2-13*. Il est situé dans la même cavité en béton que la cuve principale du réacteur, mais dans un compartiment indépendant, sous le réacteur.

Le récupérateur est composé de trois parties principales [2.26, 2.37 - 2.39].

D'abord, un entonnoir permet de guider le corium fondu du réacteur vers le panier récupérateur. Ce plateau est recouvert d'une couche de béton à résistance thermique et d'une couche d'hématite jouant le rôle de lubrifiant. Il s'agit d'une structure très résistante capable de retenir la partie inférieure de la cuve du réacteur, si cette dernière se décroche lors d'un accident.

Le panier récupérateur est fermé par une membrane qui peut être transpercée par le corium. Ce panier contient le matériau sacrificiel enfermé dans des « cassettes » en acier disposées dans une structure de type nid d'abeille en huit couches et six secteurs (*Figure 2-14*). Cette disposition permet de protéger les structures extérieures car elle assure l'écoulement du corium dans l'intégrité du panier et l'absorption des énergies thermiques et mécaniques.

Enfin, un échangeur thermique permet le refroidissement du combustible fondu par la paroi externe du récupérateur. Un temps d'attente est prévu avant de refroidir le panier pour laisser fondre les matériaux sacrificiels et laisser interagir le bain formé avec le corium.

L'interaction du matériau sacrificiel avec le corium conduit à un abaissement de la température de ce dernier car la réaction est endothermique. Le volume du liquide augmente par la dilution, ce qui permet d'augmenter la surface d'échange avec l'échangeur thermique. Un facteur très important est la baisse de la densité de la partie oxyde du corium (contenant la matière fissile). Cette baisse de densité a pour conséquence l'inversion des couches oxyde-métal. La couche d'oxyde se retrouve au-dessus de la couche métallique (principalement de l'acier). Ainsi, lorsque la surface du bain est inondée pour permettre le refroidissement, les risques d'explosion de vapeur et de création d'hydrogène sont diminués.

De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été effectuées pour trouver le matériau sacrificiel adéquat [2.31, 2.34, 2.40, 2.41]. Finalement, le mélange équimolaire ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) + 1% Gd a été choisi car il satisfait le mieux les critères définis dans le § 2.2.4.1. Ce matériau reste surtout stable à long terme. En effet, il ne réagit pas avec l'eau et ne conduit pas à l'émission des gaz indésirables. Il forme également un eutectique avec les oxydes d'uranium et de zirconium, il va donc se dissoudre rapidement au contact du corium. Le gadolinium est ajouté dans le mélange en tant qu'absorbant neutronique pour éviter tout risque de recriticité.

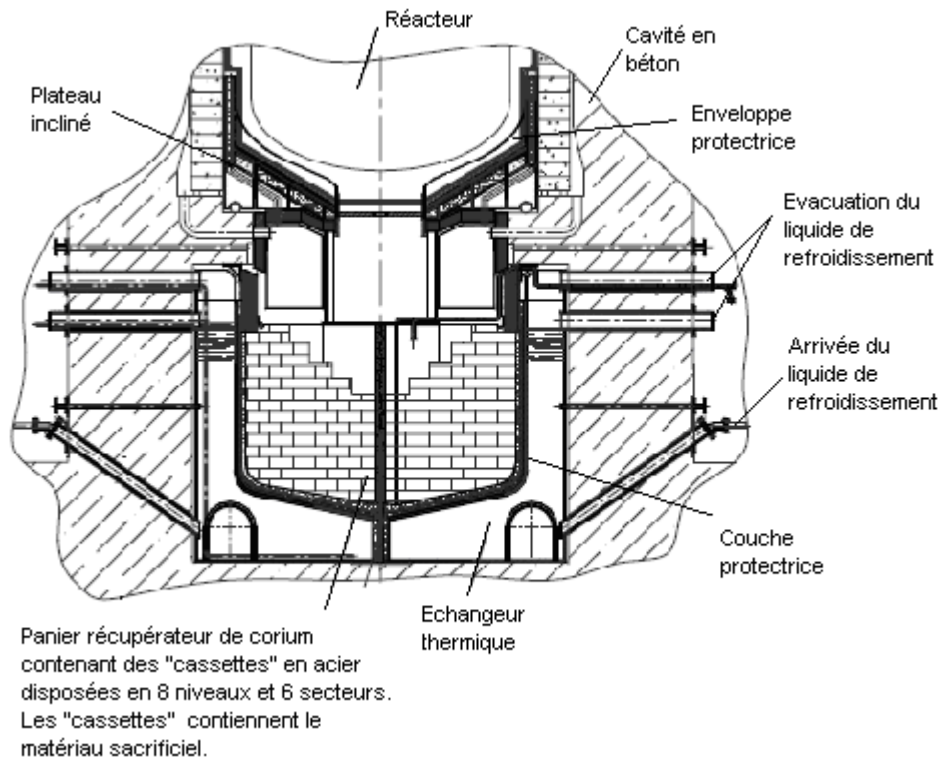


Figure 2-13: Description du récupérateur de corium du VVER-1000-91

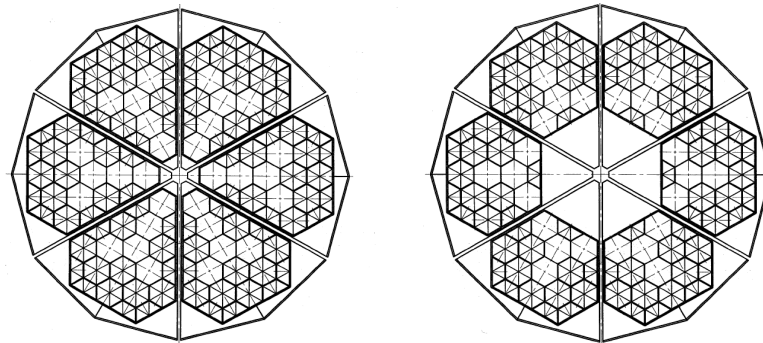


Figure 2-14: Installation (à deux niveaux différents) des « cassettes » contenant le matériau sacrificiel du récupérateur de corium du réacteur chinois VVER-1000-91

Références bibliographiques du Chapitre 2

- [2.1] S. Beils, B. Carlucci, J. Champigny, M.S Chenaud., D. Lorenzo, S. Massara, B. Mathieu, G. Prèle, M. Schikorr, Safety Objectives of SEPIA Systems for Sodium-Cooled Fast Reactor, Proceedings of ICAPP'10, San Diego, CA, USA, June 13-17, 2010
- [2.2] S. Beils, B. Carlucci, N. Devictor, G.L. Fiorini, J.F. Sauvage, Safety for the Future Sodium cooled Fast Reactors, Proceedings of International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles FR09, December 7-11, 2009, Kyoto, Japan
- [2.3] B. Kryger, D. Gosset, J.M. Esclaine, Irradiation performances of the Superphenix type absorber element, Proceedings of the IAEA Technical meeting, Obninks, Russia, 3-7 July 1995, IAEA-TECDOC-884
- [2.4] K. Okada, K. Tarutani, Y. Shibata, M. Ueta, T. Inagaki, The design of a backup reactor shutdown system of DFBR, Proceedings of the IAEA Technical meeting, Obninks, Russia, 3-7 July 1995, IAEA-TECDOC-884
- [2.5] V. Rajan Babu, R. Vijayashree, S. Govindarajan, G. Vaidyanathan, G. Muralikrishna, T.K. Shanmugam, S.C. Chetal, K. Raghavan, S.B. Bhoje, Design Philosophy of PFBR Shutdown Systems, Proceedings of the IAEA Technical meeting, Obninks, Russia, 3-7 July 1995, IAEA-TECDOC-884
- [2.6] M. Edelmann, G. Kussmaul, W. Vãth, Development of Passive Shutdown Systems for the European Fast Reactor EFR, Proceedings of the IAEA Technical meeting, Obninks, Russia, 3-7 July 1995, IAEA-TECDOC-884
- [2.7] S. Nakanishi, T. Hosoya, S. Kubo, S. Kotake, M. Takamatsu, T. Aoyama, O. Ikarimoto, J. Kato, Y. Shimakawa, K. Harada, Development of passive shutdown system for SFR, Nuclear Technology, Vol. 170, 181-188, April 2010
- [2.8] G. Lemerrier, Système d'arrêt complémentaire fusible (SACF) pour RNR - Complément et conception, Note technique CEA DER/SIS 91/1014
- [2.9] RNR - Système d'Arrêt Complémentaire Fusible, SACF, Note technique CEA SERA/LAPE 89/20205
- [2.10] V.P. Tarasikov, R.M. Voznesenski, V.A Rudenko, The experience of post irradiation investigations of the BN-600 control rods, Proceedings of the IAEA Technical meeting, Obninks, Russia, 3-7 July 1995, IAEA-TECDOC-884
- [2.11] T. Kaito, T. Maruyama, S. Onose, H. Horiuchi, Irradiation behavior of boron carbide neutron absorber, Proceedings of the IAEA Technical meeting, Obninks, Russia, 3-7 July 1995, IAEA-TECDOC-884
- [2.12] Froment K., Gosset D., Guéry M., Kryger B., Verdeau C., Neutron irradiation effects in boron carbides: Evolution of microstructure and thermal properties, Journal of Nuclear Materials 188 (1992) 185-188
- [2.13] F. Thévenot, Boron carbide – A comprehensive review, Journal of European Ceramic Society, 6 (1990) 205-225
- [2.14] A.L Pitner, Liquid Metal Reactor Absorber Technology, Westinghouse Hanford Company, American Nuclear Society Winter Meeting Washington, D.C., 11-15/11/1990
- [2.15] V.D. Risovany, A.V. Zakharov, E.P. Klochkov, T.M. Guseva, V.B. Ponomarenko, V.M. Chernyshov, Production of gamma-sources, based on europium oxide in fast reactors, Proceedings of the IAEA Technical meeting, Obninks, Russia, 3-7 July 1995, IAEA-TECDOC-884
- [2.16] P. Dünner, H.J. Heuvel, M. Hörle, Absorber materials for control rod systems of fast breeder reactors, Journal of Nuclear Materials 124 (1984) 185-194
- [2.17] V.D. Risovany, E.E. Varlashova, S.P. Fridman, V.B. Ponomarenko, A.V. Shcheglov, Comparative characteristics of absorber cluster assemblies of VVER-1000 and PWR reactors, Atomic Energy, vol. 84, n°6, 1998
- [2.18] J. Bourgoina, F. Couvreur, B. Gosset, F. Defoort, M. Monchanin, X. Thibault, The behaviour of control rod absorber under irradiation, Journal of Nuclear Materials 275 (1999) 296-304
- [2.19] H.W. Keller, J.M. Shallenberger, D.A. Hollein, A.C. Hott, Development of Hafnium and Comparison With Other Pressurized Water Reactor Control Rod Materials, Nuclear Technology, Vol. 59, 476-482, Dec 1982
- [2.20] V.D. Risovany, E.P. Klochkov, Hafnium and dysprosium titanate based control rods for thermal water-cooled reactors, Atomic Energy, vol. 81, n°5, 1996
- [2.21] V.D. Risovany, E.E. Varlashova, D.N. Suslov, Dysprosium titanate as an absorber material for control rods, Journal of Nuclear Materials 281 (2000) 84-89

- [2.22] G. Panneerselvam, R. Venkata Krishnan, M.P. Antony, K. Nagarajan, T. Vasudevan, P.R. Vasudeva Rao, Thermophysical measurements on dysprosium and gadolinium titanates, *Journal on Nuclear Materials* 327 (2004) 220-225
- [2.23] V.D. Risovany, A.V. Zakharov, E.M. Muraleva, V.M. Kosenkov, R.N. Latypov, Dysprosium hafnate as an absorber material for control rods, *Journal of Nuclear Materials* 355 (2006) 163-170
- [2.24] S.K. Agraval, A. Chauhan, A. Mishra, The VVERs at Kudankulam, *Nuclear Engineering and Design* 236 (2006), 812 – 835
- [2.25] D. Gosset, P. Herter, Matériaux absorbants neutroniques pour le pilotage des réacteurs, *Techniques de l'Ingénieur* BN 3 720, 01/2007
- [2.26] S.V. Svetlov, V.V. Bezlepkina, I.V. Kukhtevich, Core Catcher for Tianwan NPP with VVER-1000 reactor. Concept, design and justification, 11th International Conference on Nuclear Engineering, Tokyo, 20 – 23/04/03, ICONE11-36102
- [2.27] C. Le Rigoleur, G. Kayser, G. Maurin, B. Magnon, The Internal Core Catcher in Super Phenix 1, *Actes de la Conférence de Lyon, Proceedings of the LMFBR Safety Topical Meeting*, 19 – 23/07/1982
- [2.28] C. Le Rigoleur, G. Kayser, The Internal Core Catcher in Super Phenix, *Post Accident Heat Removal Information Exchange Mtg*, Karlsruhe 28 – 30/06/1983
- [2.29] G.N. Vlasichev, N.G. Kuzavkov, Computational Analysis of Heat Removal from the Core Melt Catcher in BN-800 Vessel in the Case of a Serious Unanticipated Accident, *Atomic Energy*, vol. 92, n°2, 100-108, 2002
- [2.30] S.C. Chetal, V. Balasubramanian, P. Chellapandi, P. Mohanakrishnan, P. Puthiyavinayagam, C.P. Pillai, S. Raghupathy, T.K. Shanmugham, C. Sivathanu Pillai, The design of the Prototype Fast Breeder Reactor, *Nuclear Engineering and Design* 236 (2006) 852–860
- [2.31] P. Bhaskar Rao, C.R. Gopalakrishnan, A. Natarajan, S. Govindarajan, D. Ghosh, Recriticality and Cooling Considerations of Relocated Molten Fuel following Core Meltdown Accident and Core Catcher Design for PFBR, *IAEA-IWGFR Tech. Com. Mtg. on Material Coolant Interactions and Material Movements and Relocation in LMFRs*, Ibaraki, Japon, 06 – 09/06/1994
- [2.32] EPRI, Program on Technology Innovation: ESBWR Severe Accident Phenomenology, Technical update report, 12/2005
- [2.33] L. Baker, Core debris behavior and interactions with concrete, *Nuclear Engineering and Design* 42 (1977) 137-150
- [2.34] V.V. Gusarov, V.I. Al'myashev, S.V. Beshta, V.B. Khabenskii, Yu.P. Udalov, V.S. Granovskii, Sacrificial Materials for Safety Systems of Nuclear Power Stations: A New Class of Functional Materials, *Thermal Engineering*, vol. 48, n°9, pp. 721 – 724, 2001
- [2.35] V.V. Gusarov, V.I. Al'myashev, V.B. Khabenskiy, S.V. Bechta, V.S. Granovsky, Physicochemical Modeling and Analysis of the Interaction between a Core Melt of the Nuclear Reactor and a Sacrificial Material, *Glass Physics and Chemistry*, vol 31, n°1, 53-66, 2005
- [2.36] M. Fischer, The severe accident mitigation concept and the design measures for core melt retention of the European Pressurized Reactor (EPR), *Nuclear Engineering and Design* 230 (2004), 169 – 180
- [2.37] A.S. Sidorov, A. Nedorezov, M. Rogov, V. Novak, J. Kukhtevich, V. Bezlepkina, V. Khabenski, V. Granovski, S. Bechta, V. Asmolov, A. Efanov, S. Kaliakin, Core Melt Localizing Facility for TianWan NPP. Design and operation, *Applied Research Workshop "Safety Issues of NPP with WWER"*, St Petersburg, 12 – 14/09/2000
- [2.38] A.S. Sidorov, A. Nedorezov, M. Rogov, V. Novak, J. Kukhtevich, V. Bezlepkina, V. Khabenski, V. Granovski, S. Bechta, The Device for Core Melt Localisation at the Tian'wan Nuclear Power Station with a VVER-1000 Reactor, *Thermal Engineering*, vol. 48, n°9, 2001, pp. 707 – 712
- [2.39] J. Kukhtevich, V. Bezlepkina, V. Granovski, V. Khabenski, V. Asmolov, S. Beshta, A.S. Sidorov, V.M. Berkovich, V.F. Strizhov, Khua Minchan, M. Rogov, V. Novak, The Concept localization of the Corium Melt in the Ex-Vessel Stage of a Severe Accident at a Nuclear Power Station with a VVER-1000 Reactor, *Thermal Engineering*, vol. 48, n°9, 2001, pp. 699 – 706
- [2.40] V.G. Asmolov, V.N. Zagryazkin, I.F. Isaev, I.M. Semenov, V.Yu. Vishnevskii, E.K. D'yakov, V.B. Khabenskii, S.V. Bechta, V.S. Granovskii, V.V. Gusarov, Yu.P. Udalov, Choice of Buffer Material for the Containment Trap for VVER-1000 Core Melt, *Atomic Energy*, vol. 92, n°1, 2002
- [2.41] V.G. Asmolov, V.N. Zagryazkin, V.Yu. Vishnevskii, E.K. Dyakov, Selection of sacrificial material to be applied in WWER-1000 corium catcher, *Applied Research Workshop Safety Issues of NPP with WWER*, St Petersburg, 12 – 14/09/2000

Chapitre 3. CHOIX DES MATERIAUX SACRIFICIELS

Résumé :

Des matériaux sacrificiels sont proposés pour les systèmes de mitigation d'un hypothétique accident de fusion du cœur d'un RNR-Na de génération IV. Dans ce chapitre, le cahier des charges pour la sélection de ces matériaux est présenté. Les critères de sélection sont en particulier les propriétés physico-chimiques des matériaux (températures de fusion, d'ébullition, propriétés thermodynamiques, ...) et leur aptitude à se mélanger avec la matière fissile. Ensuite, les matériaux les plus adéquats sont présélectionnés. Le choix s'est porté sur des céramiques réfractaires. Pour le récupérateur de corium, Al_2O_3 avec un éventuel ajout d'absorbant oxyde a été sélectionné. Pour les systèmes d'arrêt complémentaires passifs, un absorbant neutronique a été recherché. Le B_4C est un matériau incontournable dans ce domaine. Parmi les oxydes absorbants, HfO_2 , Eu_2O_3 ou Gd_2O_3 pourraient convenir. Une étude bibliographique sur l'ensemble de ces matériaux figure à la fin de ce chapitre.

3.1. Cahier des charges pour la sélection de matériaux sacrificiels

Il a été vu dans le chapitre précédent que la mitigation de l'hypothétique accident de fusion du cœur du réacteur RNR-Na de génération IV pourrait être assurée par l'introduction dans le réacteur de matériaux sacrificiels. Plusieurs approches sont envisageables : introduire un matériau sacrificiel absorbant au plus tôt dans la séquence accidentelle, et/ou disposer un matériau sacrificiel ayant des propriétés de protection thermique et/ou neutronique dans le récupérateur. Ces matériaux doivent avoir des caractéristiques particulières, dont l'importance est liée à leur fonction (absorbant et/ou diluant) et à leur emplacement. Ces caractéristiques **[3.1]** seront détaillées dans ce paragraphe.

3.1.1. Exigences envers le matériau sacrificiel

3.1.1.1. En fonctionnement nominal

En fonctionnement nominal du réacteur, le matériau sacrificiel choisi doit être inerte chimiquement et peu altérable ou activable par le flux neutronique, avec la possibilité de le protéger du flux neutronique le cas échéant. Il doit garder ses propriétés pendant toute la durée de vie du réacteur (≈ 60 ans).

Il doit être compatible avec l'acier inoxydable utilisé pour le contenir. Il doit être également compatible avec le sodium dans le cas du récupérateur interne. En effet, la rupture de l'enveloppe protectrice, si elle existe, ne peut pas être exclue et il n'est pas possible d'intervenir au niveau du fond de la cuve du réacteur.

3.1.1.2. Lors de l'interaction avec le corium fondu et/ou sous forme de débris

La fonction première du matériau absorbant placé près du cœur du réacteur est d'arrêter la réaction nucléaire en chaîne, ou l'atténuer suffisamment, dès le début de l'élévation de la température dans le cœur, sans nécessairement rentrer en contact avec la matière fissile. Cependant, dans l'optique où une partie du cœur arrive à fondre malgré l'absorbant ou si l'absorbant n'est introduit que tardivement, l'interaction entre cet absorbant et le corium est à considérer.

Concernant le matériau sacrificiel contenu dans le récupérateur, il est destiné à se mélanger avec le corium dans le cas hypothétique de fusion du cœur du réacteur. Dans cette configuration, la sous-criticité doit être garantie par la dilution et/ou l'absorption neutronique.

Dans tous les cas, le mélange du matériau sacrificiel avec le corium doit rester stable du point de vue physico-chimique. Ainsi, la formation d'une solution liquide entre la partie fissile du corium et le matériau sacrificiel est à privilégier. Pour cela, aucune lacune de miscibilité ne doit se former pour éviter le risque de ségrégation de la matière fissile.

Le matériau sacrificiel devra rester compatible avec le caloporteur sodium jusqu'à la température d'ébullition du sodium ($\approx 900^\circ\text{C}$) afin que ses propriétés de diluant et/ou d'absorbant ne soient pas altérées.

Plus particulièrement pour le matériau sacrificiel placé dans le récupérateur, son rôle est d'assurer une protection thermique du récupérateur et des points d'ancrage de ses structures, que ce soit au moment du jet de corium ou plus tard.

La présence de ce matériau dans le récupérateur devrait également assurer un délai de grâce pour permettre la décroissance de la puissance résiduelle avant la mise en route du système de refroidissement. Par exemple, une réaction endothermique ($\Delta H_{\text{réaction}} \geq 0$) pourrait diminuer la température du bain ou à minima ne pas l'augmenter. Ceci aurait pour effet le ralentissement de la progression du corium, ce qui est souhaitable bien que le sacrificiel et le corium se mélangeraient moins rapidement. Cette diminution de la température ralentira également la formation des produits de fissions.

A long terme, le mélange entre le corium et le matériau sacrificiel devrait former un solide stable, avec des propriétés mécaniques satisfaisantes.

3.1.1.3. Autres critères de sélection

D'autres critères entrent en compte pour sélectionner les matériaux sacrificiels.

Une fois l'hypothétique accident maîtrisé, la séparation des éléments doit être facile et économique.

Il est également important de s'attacher à la faisabilité technologique et au coût du matériau, ainsi qu'à la possibilité de modéliser son comportement dans différentes conditions thermiques, chimiques et mécaniques. On rappelle qu'il est plus pertinent de considérer le coût du matériau en termes de volume qu'en termes de poids, car on disposera vraisemblablement d'un volume donné dans le réacteur pour placer les matériaux sacrificiels.

La manipulation du matériau sacrificiel choisi ne doit présenter aucun risque, pour le montage, le démontage et l'ISIR (l'inspection en service, l'intervention et la réparation

des réacteurs à sodium) en particulier. C'est pourquoi la fiche de sécurité du matériau est aussi un paramètre important à considérer.

3.1.2. Propriétés physico-chimiques d'un matériau sacrificiel

Les exigences envers le matériau sacrificiel recherché dans la phase interaction corium - sacrificiel se traduisent par les propriétés physico-chimiques suivantes :

3.1.2.1. Température d'ébullition

La température d'ébullition du matériau sacrificiel ne doit jamais être atteinte pendant les séquences accidentelles considérées. En effet, l'ébullition du matériau conduirait au dégagement de vapeurs indésirables, à sa perte et à un changement de pression dans le contenant ou dans l'enceinte, pouvant disperser le corium.

Si l'on considère le cas le plus critique, la température du corium lors des premières phases de l'accident de fusion du cœur serait égale à la température de fusion du dioxyde d'uranium, soit $2847 \pm 30^\circ\text{C}$ selon [3.2]. En effet, la température de fusion du combustible (U,Pu)O₂ dépend de la teneur en PuO₂ mais est majorée par la température de fusion d'UO₂. Dans le souci d'une démonstration robuste, la température d'ébullition du matériau sacrificiel devrait être supérieure à la limite supérieure de cette température, soit $2877^\circ\text{C} \approx 2880^\circ\text{C}$. Ce critère est impératif pour le matériau sacrificiel absorbant placé près du cœur du réacteur. Concernant le récupérateur, il est fortement probable que le corium arrivera dans ce dernier à une température inférieure à la température de fusion du combustible du fait du chemin parcouru dans le caloporteur. Le critère de température d'ébullition supérieure à 2880°C est donc moins fort pour les matériaux sacrificiels destinés à être placés dans le récupérateur de corium.

3.1.2.2. Température de fusion

La température de fusion du matériau sacrificiel doit être supérieure à la température maximale pouvant être atteinte lors du fonctionnement normal du réacteur, afin que le matériau garde sa forme solide initiale. Près du cœur du réacteur et dans le cas du récupérateur interne, la température de fonctionnement est imposée par la température du sodium en circulation. Dans SuperPhénix, le sodium qui circulait dans le réacteur était à 400°C avant de pénétrer dans le cœur et à 550°C après avoir traversé le cœur.

Pour s'affranchir d'un incident éventuel, la température de fusion du matériau sacrificiel doit être supérieure à la température d'ébullition du sodium, soit 881°C à 10^5 Pa. Le critère de sélection sera fixé à une température de fusion supérieure à 900°C .

3.1.2.3. Propriétés thermodynamiques : Chaleur spécifique C_p et enthalpie de fusion ΔH_f rapportés à l'unité de volume ($\rho \cdot C_p$ et $\rho \cdot \Delta H_f$)

La chaleur spécifique est la quantité de chaleur nécessaire à l'unité de masse d'un matériau pour élever sa température d'un degré Celsius. Elle est définie soit à volume constant (C_v), soit à pression constante (C_p). Ici, la chaleur spécifique C_p sera considérée. L'enthalpie de fusion correspond à la quantité de chaleur nécessaire à

l'unité de masse d'un corps pour qu'il passe de l'état solide à l'état liquide à température et à pression constante. Comme dans le cas du dimensionnement d'un réacteur il est plus pertinent de parler en termes de volume du matériau plutôt qu'en termes de poids (car le volume disponible au niveau du cœur et/ou du récupérateur sera imposé par les concepteurs), on rapportera l'enthalpie de fusion et la chaleur spécifique à l'unité du volume, en les multipliant par la densité du matériau. Ces grandeurs traduisent la capacité d'un matériau à stocker de la chaleur lors de son échauffement.

Le matériau sacrificiel recherché pour le récupérateur devrait avoir la chaleur spécifique et l'enthalpie de fusion rapportées à l'unité du volume les plus élevées possibles, supérieures respectivement à $2,5 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3/\text{°C}$ et $4,0 \cdot 10^9 \text{ J/m}^3$, pour bien absorber l'énergie thermique du corium et conduire à une vitesse de propagation du front de fusion dans le matériau suffisamment lente. Ceci permettra de disposer d'un délai de grâce suffisant avant la mise en route du système de refroidissement (permettant d'évacuer la puissance résiduelle) et de limiter la quantité de sacrificiel nécessaire. Dans le cas du matériau sacrificiel absorbant près du cœur du réacteur, la chaleur spécifique et l'enthalpie de fusion volumiques plutôt faibles favoriseraient au contraire un mélange rapide avec la matière fissile, ce qui est souhaitable.

3.1.2.4. Conductivité thermique λ

Une conductivité thermique faible sera privilégiée, afin de garder une température élevée au sein du matériau sacrificiel favorisant la dissolution des débris éventuels et/ou l'étalement du corium dans le récupérateur, mais également pour limiter la quantité de sacrificiel nécessaire pour protéger les structures.

Une faible conductivité thermique, si possible inférieure à 10 W/m/°C , permettra de plus un ralentissement de la transmission de la chaleur au sein du récupérateur. Ainsi, les parois du récupérateur s'échaufferont moins rapidement, ce qui permettra d'offrir un délai de grâce suffisant avant la mise en route du système de refroidissement et de protéger les structures de supportage du récupérateur.

3.1.2.5. Viscosité μ

Une viscosité du matériau sacrificiel à l'état fondu plutôt faible, si possible inférieure à $10^{-1} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, devrait favoriser une bonne convection au sein du matériau et donc un bon mélange avec le corium. De plus, si la viscosité était élevée, cela entraînerait à puissance interne donnée, une plus grande température du bain car le coefficient d'échange convectif serait plus faible. Cet effet favoriserait le relâchement néfaste des produits de fission.

3.1.2.6. Densité d

Si un matériau sacrificiel peu dense par rapport au combustible oxyde est choisi pour le récupérateur, la convection solutale sera favorisée dans la couche fondue. Cette option est à privilégier. Cependant, la densité doit être supérieure à celle du sodium (surtout dans le cas d'un récupérateur interne), qui est de 0,86 à 400°C , pour éviter la flottabilité du sacrificiel dans le caloporteur.

3.1.2.7. Réactivité avec le sodium

Le matériau sacrificiel doit être compatible avec le sodium. Dans un récupérateur interne, cette compatibilité doit être vérifiée en fonctionnement nominal pendant toute la durée de vie du réacteur, puisque le récupérateur est en contact permanent avec le sodium. En pratique, le matériau sacrificiel pourra être protégé, en fonctionnement nominal, en le conditionnant dans des cassettes. Dans le cas de l'absorbant placé près du cœur, ce dernier sera contenu dans un assemblage dédié. Cependant il restera à garantir une compatibilité minimale en cas de rupture de l'enveloppe, que ce soit pour le sacrificiel près du cœur ou pour le récupérateur interne.

Dans le cas du récupérateur externe, le sodium, qui arrive dans le récupérateur avec le corium en cas d'accident, ne doit ni endommager le récupérateur, ni provoquer des réactions parasites avec le matériau sacrificiel.

3.1.2.8. Interaction avec le corium

L'objectif est de trouver un matériau miscible avec le corium. Pour cela, il est important d'avoir accès aux diagrammes de phases et/ou aux données thermodynamiques relatifs au mélange corium – matériau sacrificiel afin de connaître les composés que le matériau sacrificiel forme avec les constituants majeurs du corium (UO_2 , PuO_2 , Fe).

Des lacunes de miscibilité ne doivent pas se former lors du mélange du matériau sacrificiel avec la phase oxyde du corium car celles-ci pourraient empêcher le bon mélange de l'ensemble, ainsi que la dilution de la matière fissile.

Les matériaux qui forment avec l' UO_2 et avec le PuO_2 (mais pour PuO_2 , les données sont plus difficiles à obtenir) un mélange eutectique sont à privilégier. En effet, la composition eutectique devrait permettre la dilution maximale du corium à la température la plus faible possible.

Lors des études sur le récupérateur du SuperPhénix, une température maximale au sein du lit de débris dans le récupérateur a été calculée, égale à 2150°C [3.3]. Il serait donc judicieux de choisir un matériau sacrificiel pour le récupérateur qui formerait l'eutectique avec les oxydes du corium à une température inférieure à cette température. Dans le cas du matériau sacrificiel placé près du cœur du réacteur, la limite supérieure pourrait être plus élevée car la température du milieu pourra atteindre la température de fusion du combustible.

Enfin, l'interaction avec le corium ne doit s'accompagner ni d'émissions de gaz, de vapeurs, d'aérosols, ni à fortiori de celles des produits radioactifs.

3.1.2.9. Résistance aux chocs thermiques et mécaniques

Pour les matériaux sacrificiels pour le récupérateur, la résistance aux différents chocs est nécessaire pour assurer l'intégrité du système lors des événements énergétiques potentiels se produisant pendant les phases primaire et secondaire de l'accident (pour un récupérateur interne), ainsi que lors de la chute brutale du corium à haute température (pour les deux types de récupérateurs).

Il conviendrait de plus que dans le cas d'un récupérateur interne, le matériau sacrificiel soit résistant à l'érosion sous le débit du sodium. Pour éviter ce risque, il serait souhaitable de conditionner le matériau sacrificiel dans des cassettes. Mais

dans ce cas-là, il faut s'assurer de la compatibilité du sacrificiel avec le matériau des cassettes, ainsi que de la compatibilité du matériau des cassettes avec le sodium.

3.1.3. Résumé des critères

Le *Tableau 3-1* récapitule les propriétés recherchées pour le ou les matériau(x) sacrificiel(s) adéquat(s) pour un RNR-Na de génération IV. Une distinction est effectuée entre les systèmes d'arrêt placés près du cœur, dans le récupérateur interne et dans le récupérateur externe. Le nombre de « + » définit l'importance du critère considéré pour chaque emplacement. Les ordres de grandeur pour les propriétés physiques et thermiques souhaitées pour le matériau sacrificiel sont donnés dans ce tableau.

Dans la suite de ce chapitre, une sélection des matériaux sacrificiels, répondant au cahier des charges établi, sera effectuée.

Critères de sélection	Près du cœur	Récupérateur interne	Récupérateur externe
Caractère absorbant ou diluant	Absorbant	Diluant et/ou absorbant	Diluant et/ou absorbant
Durée de vie (≈ 60 ans)	++	+++	++
Stabilité physico-chimique en réacteur	+++	+++	+
Compatibilité avec le matériau du récupérateur	/	+++	+++
Compatibilité avec le matériau de l'enveloppe	+++	+++	++
Température de fusion $T_{liq} > 900$ °C	+++	+++	+++
Température d'ébullition $T_{eb} > 2880$ °C	+++	++	++
Chaleur spécifique $p \cdot C_p$ élevée, $> 2,5 \cdot 10^6$ J/ m ³ /°C	-	+++	+++
Enthalpie de fusion $p \cdot \Delta H_f$ élevée, $> 4,0 \cdot 10^9$ J/m ³	-	+++	+++
Conductivité thermique λ faible, < 10 W/m/°C	+	+++	+++
Viscosité μ à l'état fondu faible, $< 10^{-1}$ Pa·s	+	++	++
Masse volumique ρ : $860 \text{ kg/m}^3 < \rho < \rho$ (masse fissile)	+	++	++
Compatibilité avec le sodium	++	+++	++
Absence de lacunes de miscibilité avec la masse fissile	+++	+++	+++
Eutectique avec la masse fissile	$< 2880^\circ\text{C}$	$< 2150^\circ\text{C}$	$< 2150^\circ\text{C}$
Résistance aux chocs dynamiques, thermiques et mécaniques	+	+++	+
Stabilité du mélange avec le corium à long terme	+	+++	+++
Coût moindre	+	+	+
Sécurité maîtrisée	+++	+++	+++

Tableau 3-1 : Résumé des critères de sélection pour les matériaux sacrificiels en fonction de leur emplacement

3.2. Sélection des matériaux sacrificiels oxydes

3.2.1. Pourquoi les oxydes ?

Le corium est composé d'une phase oxyde, provenant du combustible, et d'une phase métallique, provenant des gaines et des structures du cœur. La matière fissile et les produits de fission à stabiliser étant en très grande partie contenus dans la phase oxyde, les matériaux sacrificiels doivent pouvoir se mélanger avec cette dernière.

Afin d'assurer un bon mélange entre le matériau sacrificiel et la phase oxyde du corium, le matériau sacrificiel sera choisi dans la famille des oxydes. De plus, les oxydes présentent d'autres propriétés recherchées dans le cahier des charges, telles qu'une température d'ébullition généralement élevée ou une conductivité thermique faible.

3.2.2. Les propriétés physiques et thermiques des différents oxydes

Le *Tableau 3-2* regroupe les propriétés physiques et thermiques pertinentes pour la sélection des matériaux sacrificiels.

Oxyde	Absorbants	T _{liq} (°C)	T _{eb} (°C)	ρ (kg/m ³)	ρ·C _p (x10 ⁶ J/m ³ /°C)	ρ·ΔH _f (x10 ⁹ J/m ³)	λ (W/m/°C)
ThO ₂		3220	4400	9860	2,307	2,810	< 10
UO ₂		2847 ± 30	4100	10960	2,587	5,523	< 10
MgO		2852	3600	3580	3,305	6,927	10 < λ < 100
HfO ₂	X	2758	5400 (?)	9680	2,773	3,271	< 10
ZrO ₂		2700	5000	5890	2,686	4,158	< 10
CaO		2614	2850	3310	2,669	3,750	10 < λ < 100
BeO		2530	3900	3010	3,723	10,231	> 100
CeO ₂		2600		7130	2,552		
SrO		2430	3000	4700	2,040	3,403	
Y ₂ O ₃		2410	4300	5010	2,275	2,330	
Al ₂ O ₃		2072	2980	3970	3,076	4,327	10 < λ < 100
FeO		1369	2427	5700	3,962	1,904	
Fe ₂ O ₃		1565		5240	3,409	3,092	
Fe ₃ O ₄		1594 (avec décomposition)		5180	3,208	3,087	
La ₂ O ₃		2307	4200	6510	2,174		
Eu ₂ O ₃	X	2330		7420	2,577		< 10
Gd ₂ O ₃	X	2330		7410	2,181		
TiO ₂		1830 - 1850	2500 - 3000	4260	2,939	3,570	< 10
Dy ₂ O ₃	X	2340		7810	2,433		
BaO		1918	2013	5720	1,783	2,202	
SiO ₂		1723	2230 (2590)	2320		0,329	< 10
Sc ₂ O ₃		2405		3860		3,551	
Cr ₂ O ₃		2266	4000	5210	4,069	4,455	
Nb ₂ O ₃		1520	2927	4470	2,221	1,752	
B ₂ O ₃	X	450	1860	1810	1,633	0,968	
V ₂ O ₃		690	1750	3360		1,193	
NaBO ₂ [3.6]		966	1434	2460	2,605		
B ₂ O ₃ -2PbO	X	Vitreux (<520°C)	1472°C PbO et 1860°C B ₂ O ₃	6700			

Tableau 3-2 : Les propriétés physiques et thermiques des différents oxydes. Les propriétés des oxydes contenant un seul type de métal sont issues des références [3.4] et [3.5].

La température d'ébullition est le premier facteur qui permet d'éliminer un certain nombre d'oxydes : CaO, FeO, BaO, SiO₂, B₂O₃, V₂O₃, NaBO₂ et B₂O₃-2PbO.

La thorine ThO₂ a une température de fusion trop élevée. En effet on souhaite que le matériau fonde au contact du corium. Or on a vu dans le cahier des charges que le

corium sera à une température de l'ordre de sa température de fusion donc inférieure à la température de fusion de la thorine. De plus il s'agit d'un matériau radioactif.

Ensuite, la combinaison des propriétés thermiques permet d'éliminer BeO, SrO, Y₂O₃, Nb₂O₃ car ils sont trop éloignés du cahier des charges. L'oxyde de béryllium a une conductivité beaucoup trop élevée et les oxydes de strontium, d'yttrium et de niobium ont à la fois la chaleur spécifique $p \cdot C_p$ et la chaleur de fusion $p \cdot \Delta H_f$ trop faibles.

La conductivité de l'alumine n'est pas un obstacle. En effet il est possible de proposer des matériaux d'alumine à faible conductivité. Il suffit d'élaborer un matériau non dense, c'est-à-dire à porosité ouverte contrôlée. Un autre moyen d'abaisser la conductivité thermique de l'alumine est de la mélanger avec un autre oxyde moins conducteur.

Les matériaux envisageables sont donc UO₂, MgO, ZrO₂, HfO₂, CeO₂, Al₂O₃, La₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃, TiO₂, Dy₂O₃, Sc₂O₃ et Cr₂O₃ ou leurs composés (en gras dans le *Tableau 3-2*).

3.2.3. Compatibilité avec le sodium

La compatibilité des différents matériaux oxydes envisagés avec le sodium peut d'abord être vérifiée par une approche thermodynamique.

Pour cela il faut vérifier si les matériaux satisfont le critère thermodynamique de stabilité. Pour connaître les conditions de stabilité de différents oxydes pour différentes températures, le diagramme d'Ellingham est utilisé.

Le diagramme d'Ellingham de la *Figure 3-1* regroupe les courbes relatives aux différents couples métal /oxyde de métal (M/M_xO_y). Comme expliqué en Annexe A1, lorsque la courbe relative au couple (M/M_xO_y) se trouve en dessous de la courbe correspondant au couple Na/Na₂O, l'oxyde n'est pas réduit par Na. M_xO_y et Na sont donc compatibles.

Néanmoins, le diagramme d'Ellingham doit être utilisé avec prudence. Le critère de stabilité des oxydes est nécessaire mais pas suffisant. En effet, il s'agit seulement d'une approche thermodynamique. Les oxydes et les métaux correspondant sont considérés comme des corps purs et les données sont limitées à 2000°C. La cinétique des réactions est négligée ce qui revient à supposer que les réactions sont rapides.

De plus, dans le cas des RNR-Na, on fixe la quantité acceptable d'oxygène dissout dans le milieu à seulement 3 ppm. Le niveau de 1,5 ppm est recommandé². Concernant la pression totale dans la cuve du réacteur, elle serait plutôt de l'ordre de

² La limite de 3 ppm signifie qu'un kg de Na liquide contient 3 mg d'O dissous. Quelle est alors la pression partielle maximale en O₂ dans la cuve ?

$$n(O_2) = \frac{n(O)}{2} = \frac{m(O)}{2 \cdot M(O)} \quad \text{A.N. : } n(O_2) = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 16} = 9,375 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$V = V(Na) = \frac{m(Na)}{\rho(Na)} \quad \text{A.N. : } V = \frac{1}{856} = 1,168 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 1,168 \text{ L à } 400^\circ\text{C}$$

$$P(O_2) = \frac{n(O_2)RT}{V} \quad \text{A.N. : } P(O_2) = \frac{9,375 \cdot 10^{-5} \times 0,08206 \times 673}{1,168} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

$$\text{Niveau d'oxygène recommandé : 1,5 ppm} \rightarrow P(O_2) < 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

On remarque, d'après le diagramme d'Ellingham, que la pression partielle en oxygène est suffisante pour que les oxydes situés sous la courbe Na/Na₂O ne se décomposent pas.

$2 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^5$ Pa. On peut donc s'interroger sur l'applicabilité du diagramme d'Ellingham dans ces conditions. Néanmoins, ce diagramme nous donne les premières informations sur la compatibilité des différents oxydes avec le sodium liquide.

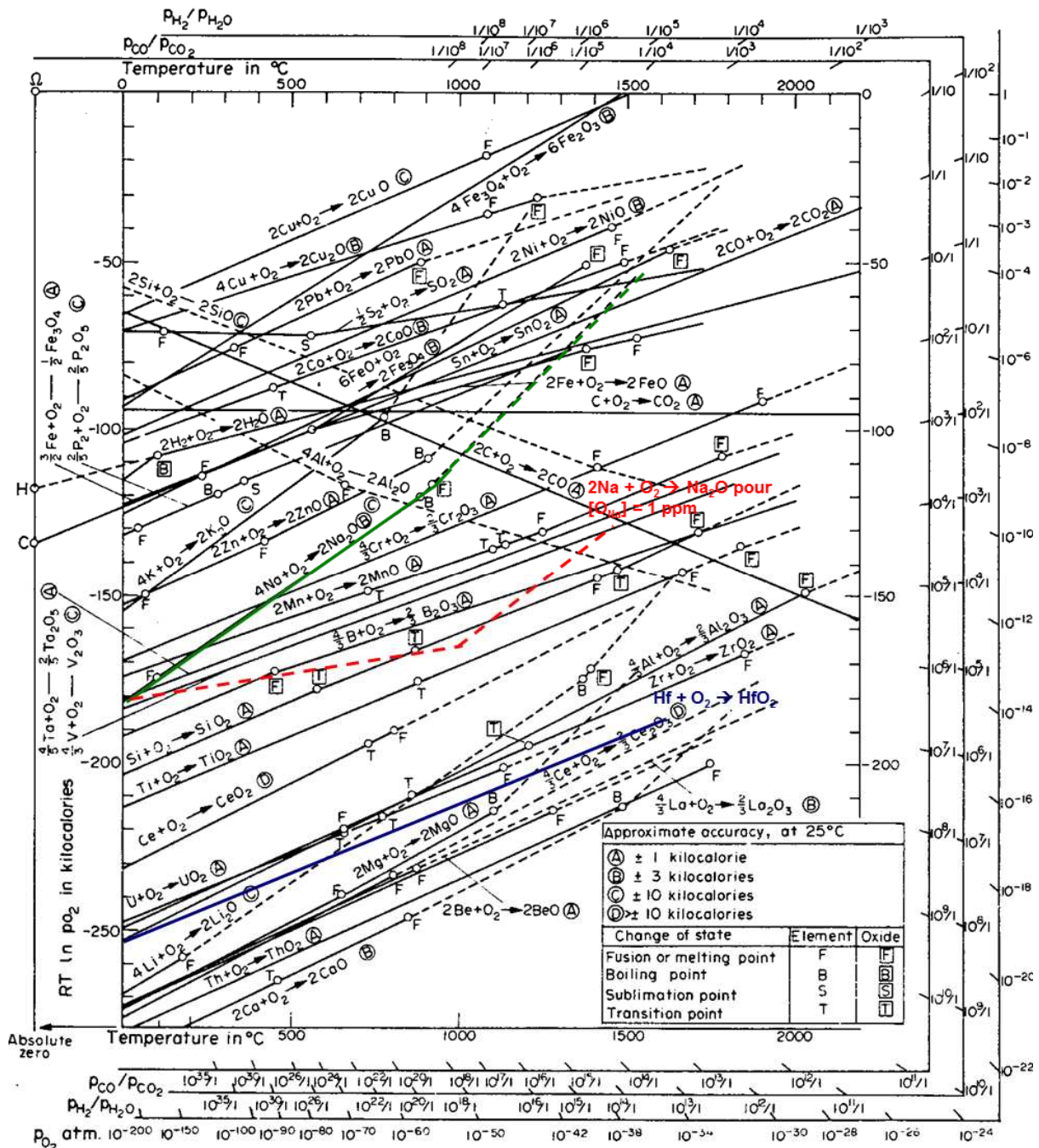


Figure 3-1: Diagramme d'Ellingham des oxydes

D'après R. N. Singh [3.7], la courbe d'Ellingham du sodium se trouverait modifiée par la présence d'oxygène soluble dans le sodium liquide. La courbe $\text{Na}/\text{Na}_2\text{O}$ tendrait vers une enthalpie libre de formation faible à haute température lorsque la quantité d'oxygène dissout diminuerait. En effet, selon R. N. Singh il faut considérer sur le diagramme d'Ellingham, en plus de l'énergie libre standard de formation d'oxyde, le terme relatif au potentiel chimique de l'oxygène dissous dans le liquide (réaction $\text{O} \rightarrow \text{O}_{\text{dissout}}$). Ce potentiel chimique dépendrait de la solubilité d'oxygène dans le sodium

liquide. On a reporté sur la *Figure 3-1* (courbe rouge en pointillés) la courbe Na/Na₂O correspondant à 1 ppm d'oxygène dissous établie par R. N. Singh, ceci étant la valeur la plus proche de la quantité d'oxygène recommandée dans un RNR-Na. Dans son approche, R. N. Singh suppose également que les différents oxydes ne contiennent pas d'impuretés. Ainsi, à la différence de Na₂O, leur courbe d'Ellingham n'est pas modifiée.

Même si l'on considère avec prudence l'approche de Singh (il est le seul auteur à avoir soulevé la problématique de l'oxygène dissout et son étude date de 1976), par précaution on préfère éliminer les oxydes FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, PbO, Cr₂O₃, V₂O₃, B₂O₃ et SiO₂ dont les courbes sont situées au-dessus de la courbe modifiée de Na₂O.

Cr₂O₃, qui avait des propriétés physiques et thermiques satisfaisantes ne pourra donc pas être sélectionné.

Il est intéressant de souligner que l'incompatibilité de la silice SiO₂ et des différents oxydes de fer avec le sodium oblige à exclure également de la liste des matériaux sacrificiels potentiels le béton ferro-siliceux (utilisé dans le réacteur EPR), d'autant plus que le béton contient de l'eau en grande quantité et qu'il est connu que l'eau réagit violemment avec le sodium. De même, le matériau sacrificiel du réacteur VVER 1000-91 ne peut pas être envisagé à cause de l'oxyde de fer qu'il contient.

Le sodium liquide serait compatible à priori avec : CaO, ThO₂, La₂O₃, BeO, MgO, ZrO₂, UO₂, Al₂O₃, CeO₂ et TiO₂. Cependant, les oxydes de thorium, de calcium et de beryllium ont été éliminés dans le paragraphe précédent.

Concernant HfO₂ et Sc₂O₃, dont les courbes manquent sur le diagramme d'origine de la *Figure 3-1*, les équations $\Delta G^\circ_f = f(T)$ suivantes [3.4] montrent que ces deux oxydes devraient être compatibles avec le sodium (la droite pour HfO₂ a été tracée en bleu sur la *Figure 3-1*).

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_f(\text{Hf}/\text{HfO}_2) &= (-1110438 + 174,89T)/4186,8 \text{ kcal/mol de O}_2 \\ \Delta G^\circ_f(\text{Sc}/\text{Sc}_2\text{O}_3) &= (-1912414 + 373,94T) \times 2 / (3 \times 4186,8) \text{ kcal/mol de O}_2\end{aligned}$$

En ce qui concerne Dy₂O₃, Gd₂O₃ et Eu₂O₃, les enthalpies de formation de ces oxydes n'ont pas été trouvées dans la littérature. Ainsi, on ne peut pas réellement conclure sur la compatibilité de ces oxydes avec le sodium.

M. Foex et al. [3.8] ont cependant souligné le caractère très réductible d'Eu₂O₃, à haute température. Ainsi, la possibilité d'interaction entre cet oxyde et le sodium n'est pas à exclure. D'après les potentiels d'oxydo-réduction, les oxydes Dy₂O₃ et Gd₂O₃ sont moins oxydants qu'Eu₂O₃ ($E^\circ(\text{Dy}^{3+}/\text{Dy}) = -2,295 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Gd}^{3+}/\text{Gd}) = -2,279 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}) = -1,991 \text{ V}$ [3.4]).

J. K. Fink et al. [3.9] soulignent l'importance d'une démarche expérimentale pour traiter de la compatibilité oxyde – sodium liquide car l'approche thermodynamique donne des conditions de compatibilité nécessaires mais pas suffisantes. Ils ont testé différents matériaux oxydes qu'ils ont exposés pendant 5h au sodium (statique) à 850°C. Ils ont conclu à la compatibilité de MgO, Al₂O₃, ThO₂, Y₂O₃, BeO et MgAl₂O₄ avec le sodium, à condition qu'ils soient les plus purs possibles (surtout sans SiO₂). L'incompatibilité du sodium bouillant avec SiO₂ a été montrée. La *Figure 3-2* montre l'effet des impuretés (SiO₂) sur l'alumine. La dégradation de l'alumine contenant

8,5% de silice est observée, alors que l'alumine pure à 99,2% ne présente aucune dégradation visuelle.

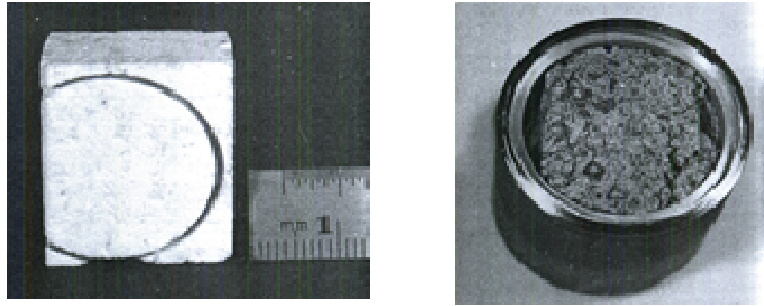


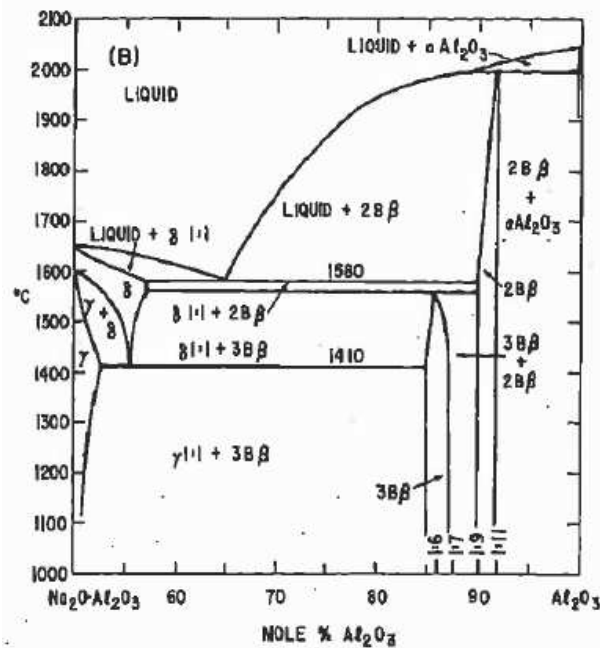
Figure 3-2 : Korundal XD (90,8% Al_2O_3 , 8,5% SiO_2) avant et après l'exposition au sodium à 850°C pendant 5h

Toujours d'après J. K. Fink et al. la compatibilité avec le ZrO_2 dépendrait de la manière de fabrication de cette dernière. En effet, une zircone dense avec des grains moyens semble mieux résister au sodium qu'une zircone à grains fins.

La démarche expérimentale de J. K. Fink et al. [3.9] est très utile à l'étude présentée dans ce mémoire car elle permet de conclure sur la compatibilité réelle de certains oxydes avec le sodium. Cependant, ces essais étant effectués à 850°C, ils ne renseignent que sur la compatibilité oxyde – sodium dans les conditions normales d'utilisation du réacteur. On supposera qu'un oxyde compatible avec le sodium liquide à 850°C l'est forcément à une température inférieure. En ce qui concerne les conditions d'accident de fusion du cœur, les températures devraient être beaucoup plus élevées et le sodium devrait être en ébullition, ce qui n'est pas le cas lors des essais de J. K. Fink et al.

En 1916 a été pour la première fois reportée l'existence de l'alumine beta, dans le système $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ [3.10]. Il s'agit d'un aluminat de sodium avec une structure cristalline en couches, permettant un très rapide transport des ions Na^+ tout en étant imperméable aux autres espèces (dont sodium liquide). L'alumine beta est utilisée pour ses propriétés en tant qu'électrolyte solide dans les batteries de sodium – sulfure. Le diagramme de phases de la Figure 3-3 fait apparaître deux types de l'alumine beta (appelés $2\text{B}\beta$ et $3\text{B}\beta$) [3.11].

Dans la configuration du récupérateur de corium où l'alumine alpha pourrait être en contact avec le sodium liquide contenant 1,5 ppm d' O_2 , la formation de l'alumine beta est difficile à démontrer.

Figure 3-3: Diagramme de phases ($\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$) – Al_2O_3

3.2.4. Interaction avec les oxydes de corium

Dans ce paragraphe, les diagrammes de phases des oxydes présélectionnés avec UO_2 et PuO_2 sont étudiés afin d'avoir des informations sur la miscibilité entre le combustible et ces matériaux, ainsi que sur les éventuels eutectiques. Les diagrammes de phases correspondants sont regroupés en Annexe A2. Les oxydes présélectionnés sont UO_2 , MgO , ZrO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 , La_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , TiO_2 , Dy_2O_3 et Sc_2O_3 . Malheureusement tous les diagrammes de phases n'ont pas été trouvés dans la littérature. Les informations sur les différents eutectiques qui ont pu être récoltées figurent dans le *Tableau 3-3*. On note que le point invariant dans le système $\text{ZrO}_2 - \text{UO}_2$ ne peut pas être désigné en tant qu'eutectique car la transformation qui a lieu en ce point est la transformation liquide \rightarrow solution solide ($\text{U}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$). On appelle ce point le point indifférent (équivalent à l'azéotrope lors d'une transformation liquide \rightarrow vapeur).

Oxyde	Interaction avec UO_2		Interaction avec PuO_2	
	Composition eutectique (%mol UO_2)	$T_{\text{eutectique}} (^\circ\text{C})$	Composition eutectique (%mol PuO_2)	$T_{\text{eutectique}} (^\circ\text{C})$
UO_2 (appauvri)		$T_{\text{fusion}} = 2847 \pm 30 \text{ } ^\circ\text{C}$ [2]		Inexistant [18]
MgO	48	2280 [12]	40	2260 [19]
ZrO_2	47,5 (point indifférent)	2550 [13]		
HfO_2				
Al_2O_3	26	1915 ± 15 [14]	42	1910 [19]
La_2O_3				
$\text{EuO}_{1,5}$	18	2125 ± 50 [15]		
$\text{GdO}_{1,5}$	12	2130 [16]		
TiO_2		1645 [17]		
Dy_2O_3				

Tableau 3-3 : Informations sur les eutectiques des systèmes UO_2 – oxyde et PuO_2 – oxyde

Le diagramme de phases représenté sur la *Figure A2-3* de l'Annexe A2 [3.14] regroupe deux diagrammes de phases pour le système $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$: le diagramme établi expérimentalement par W. A. Lambertson et al. [3.20] et le diagramme tracé à partir des calculs thermodynamiques par L. F. Epstein et al. [3.21]. La température de l'eutectique est très proche pour les deux auteurs (entre 1922 et $1938^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ pour le premier et 1900°C pour le second). Mais d'après W. A. Lambertson et al., une lacune de miscibilité existerait entre les deux oxydes entre 25% mol et 50% mol d' UO_2 . Cette lacune de miscibilité n'a pas été confirmée par d'autres auteurs. Une lacune de miscibilité n'est pas souhaitable car elle favoriserait la démixtion entre la matière fissile et le matériau sacrificiel à base d'alumine.

Des incertitudes existent aussi par rapport au diagramme de phases relatif au système $\text{UO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ établi expérimentalement par L. N. Grossman et al. [3.15], et représenté sur la *Figure A2-4* de l'Annexe A2. La composition exacte de l'eutectique n'est pas connue. L'eutectique se situerait entre $78,2$ et 86% mol d' $\text{EuO}_{1,5}$, ce qui correspond en masses à un eutectique entre 70 et 80% masse d' Eu_2O_3 . Une importante solubilité d' Eu_2O_3 dans l' UO_2 a été également observée par les auteurs. Un contenant en tungstène a été utilisé pour contenir le mélange étudié, ce qui a conduit à une pollution des mélanges analysés. Les températures mesurées et les différentes observations pourraient être faussées par cette pollution.

Parmi les matériaux présélectionnés qui figurent dans le *Tableau 3-3*, les informations disponibles permettent d'éliminer la zircone pure en tant que matériau sacrificiel pour un récupérateur. En effet, la température du point indifférent de la zircone avec le dioxyde d'uranium est largement supérieure aux 2150°C fixés par le cahier des charges. De ce fait, la configuration du corium dans le récupérateur ne pourra pas être garantie (lit de débris dépendant très fortement du scénario d'arrivée).

Sachant que la hafnie est très proche de la zircone de par la plupart de ses propriétés, la température du point indifférent du mélange $\text{HfO}_2 - \text{UO}_2$ sera probablement aussi supérieure à la limite fixée par le cahier des charges pour le récupérateur.

Concernant le dioxyde d'uranium, celui-ci ne forme pas d'eutectique avec les débris de corium. Le diagramme de phases $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ se présente sous forme d'un fuseau avec le minimum correspondant à la température de fusion de PuO_2 .

Ces trois oxydes ZrO_2 , HfO_2 et UO_2 appauvri ne conviennent donc pas en tant que matériaux sacrificiels pour le récupérateur dans le cas où ils seraient considérés purs, sans l'ajout d'autres oxydes (utilisés en association avec un autre oxyde, leur température d'eutectique avec l' UO_2 serait abaissée). Par contre ces matériaux pourraient être envisagés purs dans le cas où la stratégie d'un récupérateur avec des matériaux réfractaires serait choisie à la place d'un récupérateur avec matériaux sacrificiels diluants, comme c'était le cas dans le réacteur à eau bouillante américain ESBWR (§ 2.2.3.2) ou le démonstrateur de RNR-Na allemand SNR-300 (§ 2.2.3.1).

La hafnie a déjà montré une bonne résistance en tant que matériau réfractaire au corium des REP dans le cadre du projet du four VERDON destiné à faire fondre le corium et étudier les produits de fissions relâchés. La hafnie a été sélectionnée pour remplacer la thorine (ThO_2) désormais difficilement industrialisable du fait de son caractère radioactif [3.22].

L'alumine forme avec l'oxyde d'uranium un eutectique à une température très convenable pour un récupérateur. Ainsi, l'alumine pourrait être envisagée, de même qu'un matériau composé d' Al_2O_3 et un autre oxyde, tel que l'oxyde de hafnium, de gadolinium ou d'europium. Ajouter ce deuxième matériau à l'alumine pourrait apporter un renforcement mécanique, une conductivité thermique plus faible ou encore une propriété d'absorption neutronique que l'alumine seule ne possède pas. Le choix de l'alumine est conforté par le choix de ce matériau par les Russes comme un composant du matériau sacrificiel pour le récupérateur dans le projet VVER 1000-91 (§ 2.2.4.3). Dans la suite de l'étude, différents systèmes $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y$, avec M_xO_y oxyde absorbant, seront passés en revue.

Concernant le choix du matériau absorbant pour les systèmes d'arrêt à placer près du cœur du réacteur, les trois oxydes absorbants présélectionnés Eu_2O_3 , Gd_2O_3 et Dy_2O_3 satisfont le critère d'eutectique avec l' UO_2 inférieur à 2880°C. Ces oxydes pourraient donc être envisagés. HfO_2 convient également car le point indifférent dans le système $\text{HfO}_2 - \text{UO}_2$ devrait se former également en dessous de 2800°C.

3.2.5. Différents systèmes $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y$

3.2.5.1. Systèmes $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$

Les aluminates de hafnium sont principalement étudiés en tant que diélectriques sous forme de films minces déposés sur de la silice. En tant que matériau volumique, le système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$ a été étudié pour des applications structurales.

Le diagramme de phases du système considéré est représenté sur la *Figure 3-4*. Ce diagramme a été déterminé expérimentalement par L. M. Lopato et al. [3.23], sauf le liquidus en pointillés qui a été calculé à partir de l'équation de Schröder [3.21]. Ce diagramme est de type eutectique. L'eutectique se situe à 1890°C et 67 ± 3 %mol d' Al_2O_3 .

La hafnie et la zircone ont un comportement physico-chimique très semblable. Ceci est dû à leur structure cristalline qui est identique et les rayons ioniques de Zr^{4+} et Hf^{4+} très proches (respectivement de $0,84 \cdot 10^{-10}$ m et $0,83 \cdot 10^{-10}$ m) [3.4]. La hafnie, de même que la zircone, présente la particularité de passer de la structure monoclinique à la structure tétragonale à une température donnée [3.23, 3.24]. Dans le cas du système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$, la transformation a lieu à 1790°C, alors qu'elle est de 1150°C dans le cas du système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (*Figure 3-5*). Cette différence de température attribue au système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$ une meilleure résistance à la rupture et meilleures performances à température élevée (mais inférieure à la température de transformation) qu'au système contenant la zircone.

Plus récemment, V. A. Lysenko a établi le diagramme des phases $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$ à partir de calculs thermodynamiques [3.25]. L'eutectique calculée est à 63 %mol d' Al_2O_3 et la température de l'eutectique calculée est de 1876°C. Ces résultats sont proches de ceux de L. M. Lopato et al. si les incertitudes des mesures de ce dernier sont prises en compte.

Il est très probable que la hafnie se comporte de la même manière que la zircone lors du mélange avec l'oxyde d'uranium (*Figure A2-2* de l'Annexe A2) : une solution solide $\text{HfO}_2 - \text{UO}_2$ stable devrait se former lors du refroidissement.

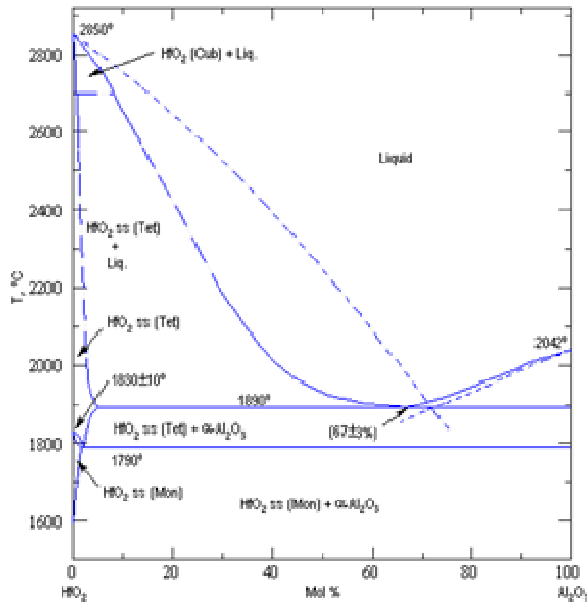


Figure 3-4 : Diagramme de phases Al_2O_3 – HfO_2 [3.23]

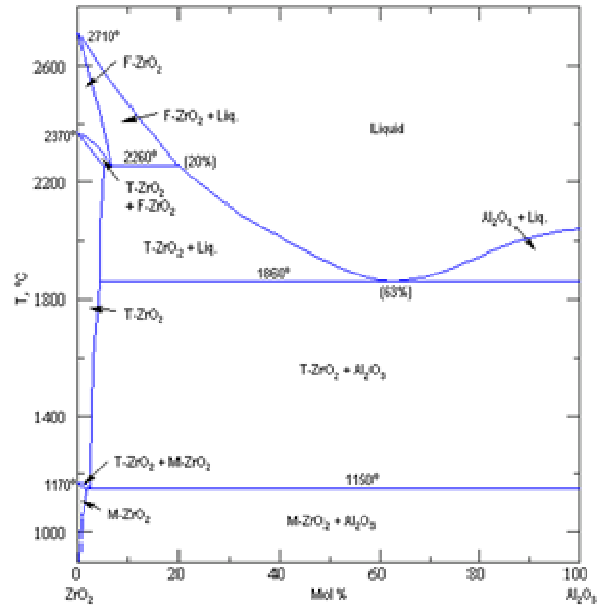


Figure 3-5 : Diagramme de phase Al_2O_3 – ZrO_2 [3.24]

Le composite Al_2O_3 – HfO_2 est en général préparé par frittage à partir de poudres d' Al_2O_3 et HfO_2 de grande pureté. L'alumine est bon marché, elle coûte environ 50 €/kg. La hafnie présente également un prix raisonnable (100 €/kg) car elle n'a pas à ce jour une application réelle à grande échelle. CEZUS, filiale d'AREVA NP, sait fabriquer du hafnium très pur car issu de la purification de zirconium pour les gaines des combustibles nucléaires REP. Le hafnium est ensuite oxydé pour des raisons de stabilisation chimique du matériau.

J. Wang et al. [3.26, 3.27] ont étudié la céramique composite Al_2O_3 – HfO_2 , avec HfO_2 en tant qu'agent de renforcement de la matrice d'alumine (ajout de 6 à 20 %vol de HfO_2). Le renforcement a lieu lors du frittage à haute température (>1700°C pour J. Wang et al., 1790°C selon le diagramme de la Figure 3-4) pour que la transformation monoclinique → tétragonal puisse avoir lieu. L'expansion volumique qui en découle est à l'origine de la formation d'un réseau de micro-craquelures qui renforce le matériau et lui confère une résistance aux chocs thermiques accrue.

Une autre étude a été consacrée aux céramiques HfO_2 contenant moins de 10 %vol d' Al_2O_3 [3.28]. Il a été montré qu'ajouter un peu d' Al_2O_3 (étude sur l'ajout de 0,5 et 10 %vol d' Al_2O_3) dans de la hafnie commerciale (poudre utilisée dans cette étude contenait 0,1 - 0,2 % de SiO_2 en masse en tant qu'impureté) contribuait à améliorer le frittage et à favoriser la croissance moyenne des grains de HfO_2 . En effet, la hafnie étant issue de ZrSiO_4 , composé riche en hafnium, la silice constitue l'impureté majeure au sein de la poudre HfO_2 commerciale. A la température de frittage (1600°C dans l'article), les grains de la hafnie sont mouillés par une phase liquide continue riche en silice. La hafnie est très peu soluble dans la phase siliceuse amorphe, ce qui empêche les grains de croître au cours du frittage. L'alumine agit de la manière suivante: ayant une grande affinité pour la silice, des particules cristallines stables se forment aux joints de grains de HfO_2 (la couche uniforme à base de silice est rompue), permettant ainsi la croissance des grains de la hafnie. Cependant, cette croissance est limitée. Effectivement, la taille moyenne des grains de hafnie est

supérieure pour 5 % d' Al_2O_3 en masse à celle pour 10 % (mais les grains sont plus grands pour la hafnie contenant 10 % d' Al_2O_3 en masse que pour la hafnie sans Al_2O_3).

Cependant, dans le cas du récupérateur de corium, les impuretés constituées de silice devraient être évitées, car on a vu que la silice n'était pas compatible avec le sodium liquide. L'alumine contenant de la silice serait dégradée par le sodium (Figure 3-2).

3.2.5.2. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RE}_2\text{O}_3$ avec RE = terre rare ("rare earth") Gd, Dy ou Eu

Les trois systèmes, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Gd}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Dy}_2\text{O}_3$, ont été regroupés dans ce paragraphe (sous l'appellation $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RE}_2\text{O}_3$) car ils présentent des propriétés similaires. Les trois diagrammes de phases correspondants établis à partir des calculs thermodynamiques et des points expérimentaux par P. Wu et al. [3.29] sont représentés sur les Figures 3-6, 3-7 et 3-8.

Les trois diagrammes de phases se ressemblent énormément. A chaque fois, la formation de trois types de composés définis a été reportée par P. Wu et al. : $\text{RE}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, REAlO_3 et $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Cependant les composés $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ont été seulement proposés pour justifier respectivement les eutectiques expérimentaux à 1742°C et 1712°C. En effet, d'après les calculs de P. Wu et al., ces températures seraient plus basses si les deux composés définis n'existaient pas. Expérimentalement, ces deux composés n'ont pas été synthétisés par M. Mizuno et al [3.30]. Par contre S. Chaudhury et al. ont réussi plus récemment à synthétiser du $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [3.31]. Un quatrième composé défini $\text{EuAl}_{18}\text{O}_{11}$ a été trouvé expérimentalement par N.I. Timofeeva et al. [3.32] dans le cadre de l'étude expérimentale d'interaction entre Al_2O_3 et Eu_2O_3 mais l'existence de ce composé a été remise en question par P. Wu et al.

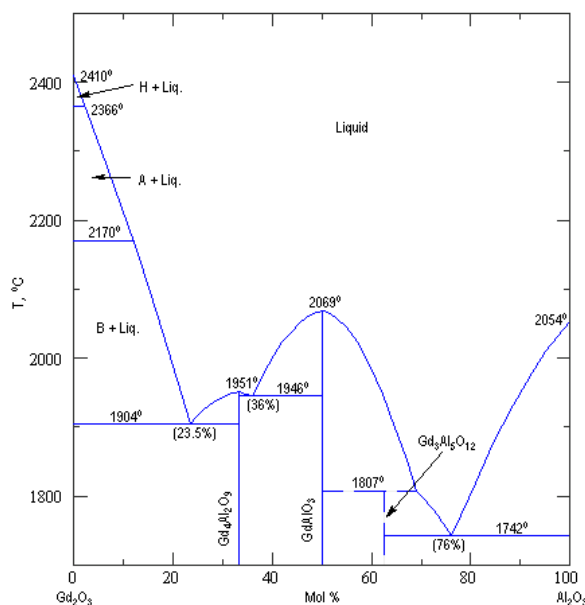


Figure 3-6 : Diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Gd}_2\text{O}_3$ [3.29]

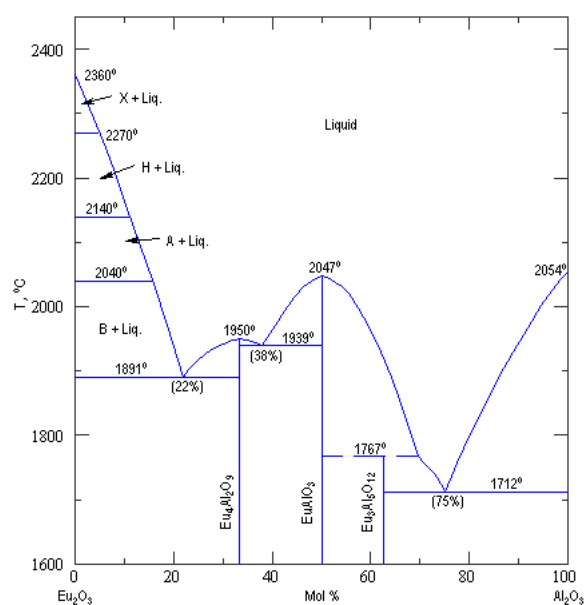
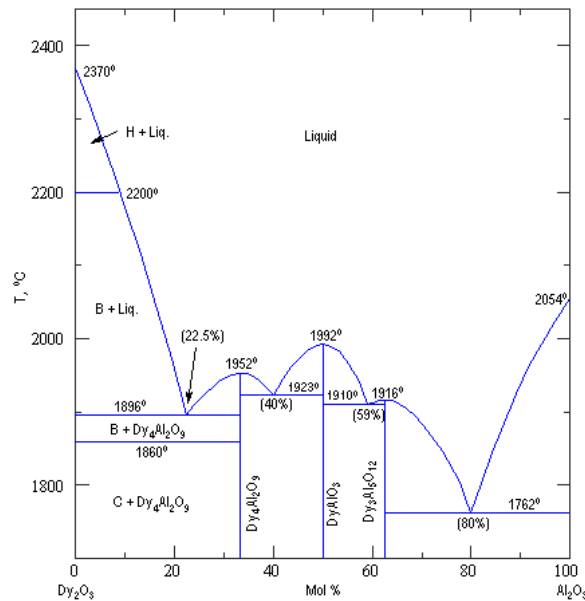


Figure 3-7 : Diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ [3.29]

Figure 3-8 : Diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ [3.29]

Pour l'utilisation en tant que matériaux sacrificiels dans un récupérateur de corium, les proportions les plus intéressantes seraient celles de l'eutectique le plus riche en Al_2O_3 . Pour les trois terres rares considérées, cet eutectique se forme à 1742°C pour 24 %mol de Gd_2O_3 , 1712°C pour 25 %mol d' Eu_2O_3 et 1762°C pour 20 %mol de Dy_2O_3 . Dans la littérature, ce point eutectique est reporté en tant que $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{Al}_2\text{O}_3$ pour $\text{RE} = \text{Dy}$ et comme $\text{REAlO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ pour $\text{RE} = \text{Gd}$ et Eu [3.33, 3.34], parce que les composés $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ devraient se décomposer respectivement à 1807°C et 1767°C. Cet eutectique a une excellente stabilité mécanique et structurale à très haute température grâce à sa structure très fine et une orientation des grains préférentielle. Il s'agit à chaque fois du point caractéristique qui permet la fusion du matériau sacrificiel à la plus basse température, tout en restant dans les critères de température établis par le cahier des charges. Cette composition favoriserait, du fait de cette température eutectique basse, la dissolution des débris de corium et donc le mélange matière fissile – matériau sacrificiel. Il s'agit également du point eutectique formé avec la moindre quantité de l'oxyde absorbant. Ceci est intéressant du point de vue économique car les oxydes absorbants des terres rares sont plus chers que l'alumine. Pour comparaison, 100 g de poudre d'une pureté de laboratoire coûtent 100 € pour Gd_2O_3 , 430 € pour Dy_2O_3 et 500 € pour Eu_2O_3 . Il est évident que ces prix diminuent quand la quantité croît. De plus, les produits de laboratoire coûtent plus cher que ceux destinés à l'industrie.

Les propriétés thermodynamiques de ces eutectiques, nécessaires pour savoir si ces derniers remplissent le cahier des charges relatif aux matériaux sacrificiels pour le récupérateur de corium, n'ont pas été trouvées dans la littérature. Par contre la chaleur spécifique et la conductivité thermique ont été mesurées par H.S. Kim et al. [3.35] pour GdAlO_3 entre 25 et 1000°C. Sa chaleur spécifique est de 4 00 J/kg/°C (soit $2,5 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3/\text{°C}$ si l'on considère la masse volumique de 6200 kg/m³ calculée à partir des lois de mélanges 50 %mol Gd_2O_3 + 50 %mol Al_2O_3) à température ambiante et croît jusqu'à 600 J/kg/°C à 1000°C. La conductivité thermique est de 5 W/m/°C à température ambiante et décroît jusqu'à 2,5 W/m/°C à 1000°C. En ce qui concerne l'enthalpie de fusion de GdAlO_3 , celle-ci, mesurée par P. Wu et al. [3.29],

s'élève seulement à 334 J/g (soit $2,07 \cdot 10^9$ J/m³ si l'on considère la masse volumique de 6200 kg/m³ calculée à partir des lois de mélanges). P. Wu et al. [3.29] ont également calculé l'enthalpie de fusion pour EuAlO_3 et $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, qui sont respectivement de 345 J/g et 504 J/g.

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Gd}_2\text{O}_3$ a été étudié pour une éventuelle utilisation en tant qu'absorbant neutronique dans les barres de contrôle des réacteurs nucléaires [3.31, 3.35]. De par leur comportement chimique similaire, ces études peuvent être adaptées aux deux autres systèmes. Les composés $\text{Gd}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ peuvent être synthétisés en phase solide par frittage des poudres Al_2O_3 et Gd_2O_3 , mélangées dans les proportions caractéristiques du composé souhaité (par exemple 50 %mol d' Al_2O_3 et 50 %mol de Gd_2O_3 pour obtenir GdAlO_3) [3.35]. Une autre voie de synthèse possible est la synthèse par voie liquide à partir des nitrates d'aluminium et de gadolinium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, mélangés avec du glycérol. D'après Chaudhury et al. [3.31], cette voie de synthèse conduit à une poudre $\text{Gd}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ de très bonne qualité, avec une meilleure homogénéité, un meilleur contrôle de composition et une température de procédé plus faible que pour la synthèse par voie solide. Cependant, le nitrate de gadolinium est beaucoup plus cher que l'oxyde de gadolinium (100 € pour 100 g de Gd_2O_3 et environ 500 € pour 100 g de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$).

Concernant l'interaction avec le dioxyde d'uranium, seul le système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ a été étudié [3.36]. Sur la Figure 3-9, une particule de DyAlO_3 dans UO_2 peut être visualisée. L'ensemble a été chauffé pendant 1h à 1600°C sous $\text{Ar}-5\%\text{H}_2$. Le composé DyAlO_3 s'est décomposé sur les bords en $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. La particule est ensuite entourée d'une nouvelle phase (en blanc sur la figure), issue de l'interaction de la particule avec l'oxyde de l'uranium. Il s'agit de la solution solide $(\text{U,Dy})\text{O}_2$, dont la zone d'existence s'élargit par diffusion.

L'interaction entre $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ et UO_2 conduit donc à une réaction préférentielle entre Dy_2O_3 et UO_2 à 1600°C. A une température supérieure, par exemple 2000°C, la diffusion de la phase $(\text{U,Dy})\text{O}_2$ devrait être plus rapide que ce qui peut être visualisé sur la Figure 3-9. La formation d'une telle phase serait avantageuse pour la maîtrise de la neutronique au sein du récupérateur. D'après R. Gilissen et al. [3.36], $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ issu de l'enrichissement en alumine devrait se décomposer au-delà de 1750°C au contact avec UO_2 environnant. On peut supposer, que les systèmes $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Gd}_2\text{O}_3$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ se comportent de manière similaire.

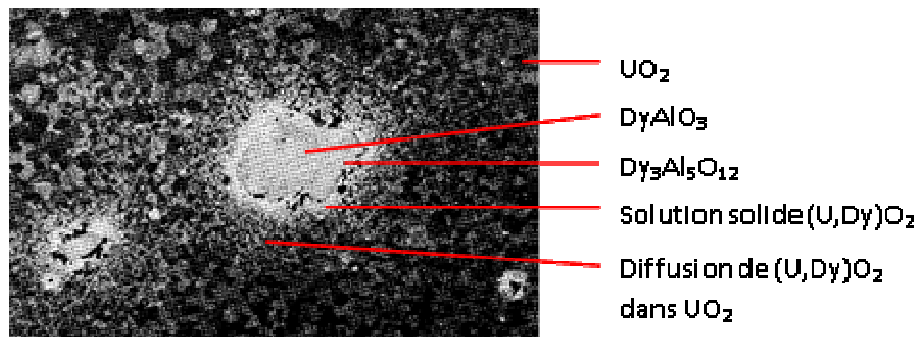


Figure 3-9 : $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ dans UO_2 après 1h de frittage à 1600°C sous $\text{Ar}-5\%\text{H}_2$, surface attaquée pour l'observation par H_2O_2 , x 500

3.2.5.3. Récapitulatif des propriétés des mélanges oxydes Al_2O_3 – oxydes absorbants

Dans le *Tableau 3-4* figurent les principales propriétés des différents systèmes à base d'alumine étudiés dans les deux paragraphes précédents, comparées au cahier des charges. Les températures de fusion et d'ébullition ont été relevées sur les diagrammes de phases. Les valeurs en italique ont été calculées à partir des lois des mélanges idéaux. Ces lois sont décrites en Annexe A3.

Ces dernières valeurs ne peuvent pas être considérées comme exactes mais indiquent des ordres de grandeur des différentes propriétés.

D'après les ordres de grandeurs du *Tableau 3-4*, le mélange eutectique Al_2O_3 – HfO_2 répond à l'ensemble des critères fixés par le cahier des charges établi pour les matériaux sacrificiels pour le récupérateur de corium. Concernant les eutectiques contenant les oxydes des terres rares, seul leur enthalpie de fusion (autour de $3,0 \text{ J/m}^3$) est plus faible que le critère fixé. Il s'agit néanmoins d'une valeur élevée par rapport à l'ensemble des oxydes répertoriés dans le *Tableau 3-2*.

Dans le Chapitre 6, on décrira l'étude expérimentale mettant en jeu le composite Al_2O_3 – HfO_2 sera décrite. En ce qui concerne les composites Al_2O_3 – RE_2O_3 , seul le mélange contenant l'oxyde d'euporium sera considéré lors des expériences. En effet, contrairement aux oxydes de gadolinium et de dysprosium, l'oxyde d'euporium a démontré ses très bonnes propriétés d'absorption neutronique dans les réacteurs à neutrons rapides (cf Chapitre 2, § 2.1.3.). Les résultats expérimentaux obtenus avec l'oxyde d'euporium pourront être extrapolés aux deux autres oxydes de terres rares.

Oxyde	Fraction molaire d' Al_2O_3	T_{liq} (°C)	T_{eb} (°C)	ρ (kg/m^3)	$\rho \cdot C_p$ ($\times 10^6 \text{ J/cm}^3/\text{°C}$)	$\rho \cdot \Delta H_f$ ($\times 10^9 \text{ J/cm}^3$)
Cahier des charges		> 900	> 2880	> 900	> 2,5	> 4,0
Eutectique Al_2O_3 – HfO_2	0,67	1890	> 2850	5700	3,0	4,0
Eutectique Al_2O_3 – Gd_2O_3	0,76	1742	> 2400	5200	2,7	3,0
Eutectique Al_2O_3 – Eu_2O_3	0,75	1712	> 2400	5300	2,9	3,0
Eutectique Al_2O_3 – Dy_2O_3	0,80	1762	> 2400	5200	2,9	2,9

Tableau 3-4 : Ordres de grandeur des propriétés physiques et thermiques des matériaux sacrificiels potentiels

3.3. Matériau absorbant incontournable : le carbure de bore

Le carbure de bore est l'absorbant de référence pour les RNR-Na. On dispose d'un retour d'expérience considérable le concernant car il est et a été utilisé dans les barres de contrôle des RNR-Na existants et antérieurs. Il s'agit d'un excellent absorbant neutronique. C'est pourquoi ce matériau est envisagé pour les systèmes d'arrêt complémentaires passifs pour les RNR-Na de génération IV.

3.3.1. Propriétés physico-chimiques du carbure de bore

3.3.1.1. Le diagramme de phases

Le diagramme de phases relatif au système B – C peut être visualisé sur la *Figure 3-10*. D'après ce diagramme, la phase carbure de bore s'étend de 9,5 à 20 %mol de C

mais d'autres auteurs indiquent un domaine d'existence encore plus large, pouvant aller jusqu'à 24 %mol de C [3.38]. Ainsi, la composition exacte du carbure de bore peut avoir une influence sur la température d'apparition de la première phase liquide. Afin de retarder la formation de ce liquide, il faut privilégier une composition égale à celle de la fusion congruente du B_4C . La température de fusion est alors de 2450°C.

A gauche de la fusion congruente le liquide en équilibre avec B_4C se forme à 2100°C alors qu'à droite de la fusion congruente le liquide en équilibre avec B_4C apparaît à 2390°C, soit un gain de 290°C si l'on souhaite retarder la formation de ce liquide. Or dans l'optique de la mitigation d'un accident grave de fusion du cœur, le liquidus bas serait plus favorable à un bon mélange avec l' UO_2 .

Le carbure de bore synthétisé conduit le plus souvent à une teneur en carbone proche de 20 %mol. Cette teneur est supérieure à celle de la fusion congruente. C'est pourquoi la formule chimique du carbure de bore est généralisée à " B_4C ". A titre d'exemple, le carbure de bore synthétisé pour Phénix contenait 21 ± 2 %mol de carbone.

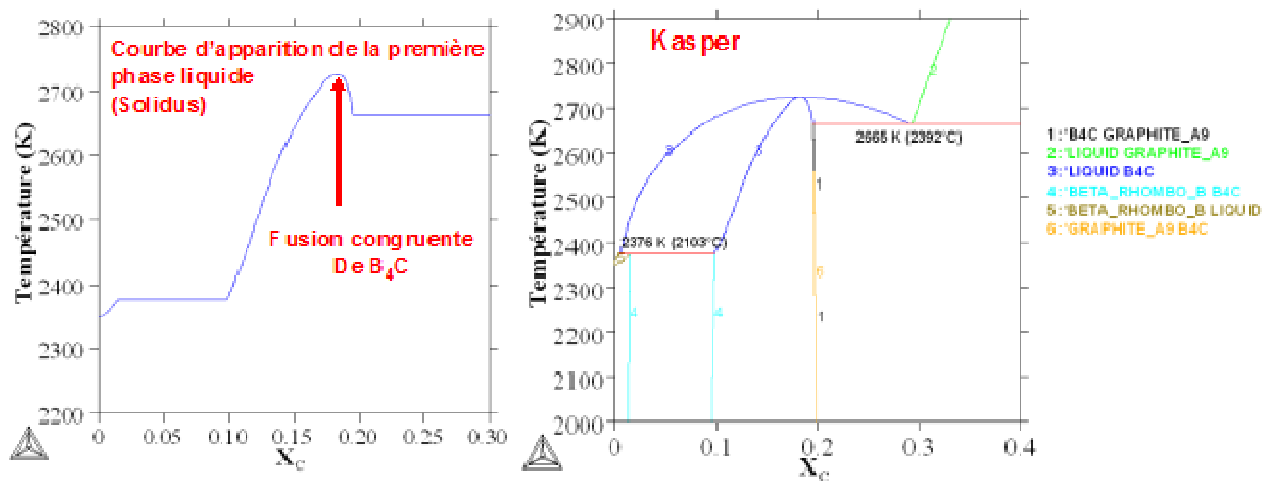


Figure 3-10: Diagramme de phases du système B – C selon Kasper (en mol) [3.37]

3.3.1.2. Propriétés physiques et chimiques du matériau non irradié

Les propriétés physiques et chimiques du B_4C ont été résumées par F. Thévenot [3.39]. Le Tableau 3-5 montre que les propriétés du B_4C sont pertinentes par rapport au cahier des charges établi pour les matériaux sacrificiels absorbants à placer près du cœur du réacteur.

En termes de températures, critère le plus important, le B_4C satisfait tout à fait le cahier des charges. Concernant la chaleur spécifique, on rappelle que pour l'absorbant à placer près du cœur du réacteur, une chaleur plutôt faible est recherchée (contrairement aux matériaux pour le récupérateur). La valeur de $2,3 \cdot 10^6$ (J/m³/°C) est satisfaisante (inférieure au critère fixé pour les matériaux sacrificiels pour le récupérateur).

	Cahier des charges	B ₄ C
Masse volumique absolue ρ (kg/m ³)	> 900	2556 – 182.e, avec e la teneur isotopique du bore en ¹⁰ B 2520 kg/m ³ pour B ₄ C contenant du bore naturel
T _{liq} (°C)	> 900°C	2450°C
T _{eb} (°C)	> 2880°C	> 3500°C
Chaleur spécifique C _p (J/kg/°C)		Entre 900 J/kg/°C à 25°C et 2500 J/kg/°C à 1400°C
Chaleur spécifique volumique à 25°C $\rho \cdot C_p$ (x10 ⁶ J/m ³ /°C)	Plutôt faible	≈ 2,3
Conductivité thermique (W/m/°C)	Faible	Entre 8,5 W/m/°C à 1400°C et 12,5 W/m/°C à 2 000°C
Compatibilité avec sodium	Compatible	Compatible

Tableau 3-5: Propriétés du carbure de bore par rapport au cahier des charges [3.4, 3.39, 3.40]

3.3.2. Interaction du carbure de bore avec le corium

3.3.2.1. Interaction entre B₄C et UO₂

Très peu d'études traitant de l'interaction entre le B₄C et le dioxyde d'uranium, le constituant majeur du corium, ont été publiées et aucune, à notre connaissance, ne concerne les réacteurs à neutrons rapides. En effet, dans le cas des systèmes d'arrêt étudiés pour le réacteur SuperPhénix, le carbure de bore n'a été destiné que pour des dispositifs de prévention des accidents graves, mis en jeu avant que les gaines des aiguilles ne fondent (prévenant ainsi la fusion). Ainsi, le carbure de bore et le combustible n'ont pas été prévus pour être en contact.

Les expériences réalisées dans le cadre des réacteurs à eau ont surtout visé l'étude des barres de contrôle contenant du carbure de bore et en particulier de l'oxydation du carbure de bore par la vapeur d'eau [3.41, 3.42].

Or, l'interaction entre le carbure de bore et le combustible peut être envisagée dans le cas de la défaillance de tous les systèmes d'arrêt ou si le carbure de bore n'arrive au niveau de la zone fissile qu'après le début de fusion du combustible.

Afin d'étudier l'interaction entre le B₄C et l'UO₂, il est nécessaire de connaître les diagrammes ternaires B – O – U, B – C – U et C – O – U.

Le diagramme ternaire B – O – U n'a jamais été publié. Le seul diagramme pertinent qui a été trouvé est le diagramme binaire B – U (Figure 3-11). Le système B – U a été étudié expérimentalement en particulier par B. W. Howlet et al. [3.43] et modélisé par P. Y. Chevalier et al. [3.44]. Sur ce diagramme figurent trois composés définis à fusion congruente: UB₂ (T_{fusion} = 2430°C), UB₄ (T_{fusion} = 2495°C), UB₁₂ (T_{fusion} = 2230°C). Entre ces composés, des mélanges eutectiques ont lieu. Les températures de ces eutectiques sont les suivantes: T_{eut}(U - UB₂ pour ~ 2%mol de B) ≈ 1107°C, T_{eut}(UB₂ – UB₄ pour ~ 74%mol de B) ≈ 2300°C, T_{eut}(UB₄ – UB₁₂ pour ~ 90%mol de B) ≈ 2180°C, T_{eut}(UB₁₂ – B pour ~ 95%mol de B) ≈ 2190°C.

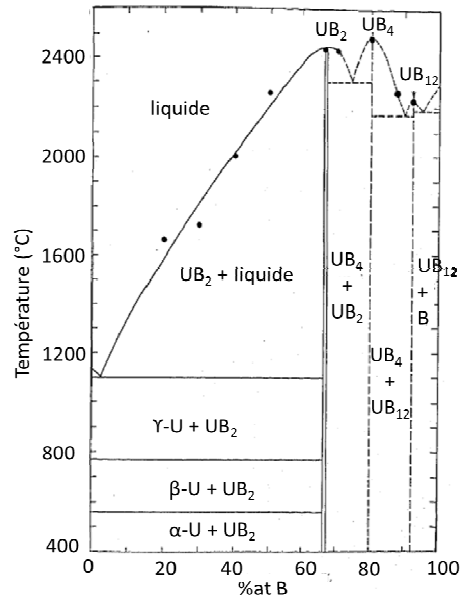


Figure 3-11: Diagramme de phases du système U – B [3.43, 3.44]

Concernant le diagramme de phases B – C – U, celui-ci a été établi expérimentalement par P. Rogl et al. [3.45] à 1600°C (Figure 3-12). Ce diagramme donne une idée des composés pouvant se former lors du mélange B_4C – UO_2 . D'après ce diagramme, B_4C est en équilibre avec UB_4 et UB_{12} à 1600°C. Plus précisément, le carbure de bore synthétisé pour Phénix contenant 21 ± 2 %mol de carbone est en équilibre avec UB_4 . Cependant, la température de 1600°C n'est pas représentative d'un accident grave de fusion du cœur. En effet, le carbure de bore et le dioxyde d'uranium devraient se mélanger à une température supérieure à 1600°C. Le diagramme de phases U – C – O a été établi par P. E. Potter et al. [3.46] pour une température de 1700°C (Figure 3-13). D'après ce diagramme, il existe dans le système U – O – C à 1700°C trois composés définis: UC, $UC_{1,5}$ et UC_2 .

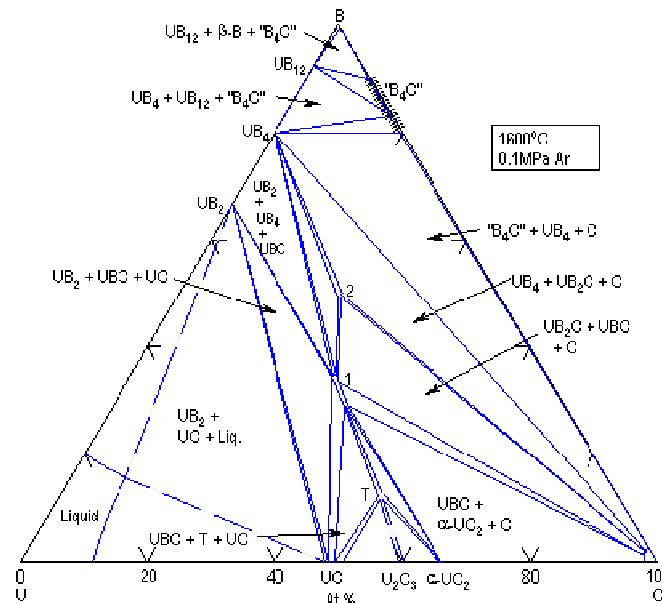


Figure 3-12: Diagramme de phases ternaire du système B – U – C à 1600°C [3.45]

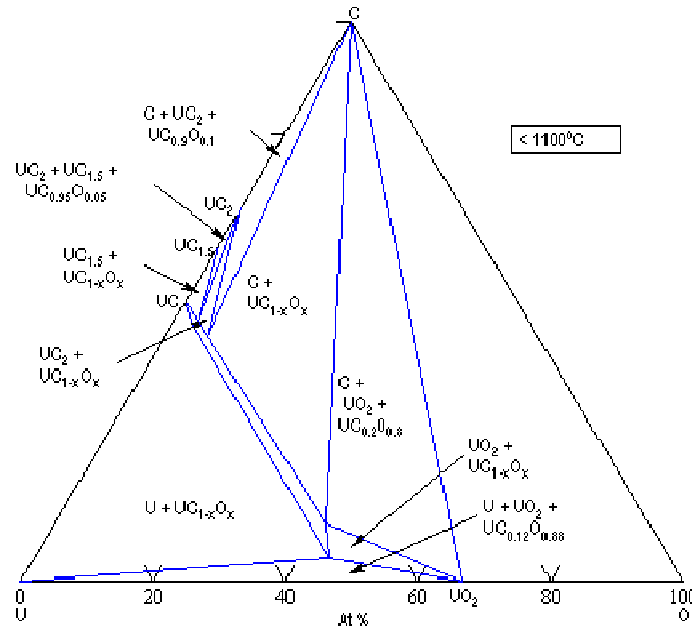


Figure 3-13: Diagramme ternaire du système U – O – C à 1700°C [3.46]

Il est important de remarquer que la quantité d'informations est très insuffisante pour pouvoir bien comprendre le système $B_4C - UO_2$, d'autant plus que les données disponibles n'ont pas été établies à la même température. Des calculs et des essais réalisés dans le cadre de la thèse et présentés dans le Chapitre 6 de ce mémoire permettront de mieux comprendre ce système $UO_2 - B_4C$.

3.3.2.2. Interaction entre B_4C et acier

Il est nécessaire de prendre en compte l'interaction entre le carbure de bore et l'acier issu des gaines et des structures car l'acier est le premier matériau en contact avec le B_4C dans le cas d'une fusion du cœur du réacteur.

Il existe deux types d'aciers de référence dans le cœur RNR-Na [3.47]. Le premier acier considéré est l'acier utilisé pour le gainage fissile. Il s'agit de l'acier austénitique 15/15 Ti (appelé également AIM 1). Le deuxième acier est celui des tubes hexagonaux. Il s'agit de l'acier 9Cr-1Mo (appelé également EM10). Les éléments constitutifs de ces deux types d'aciers sont regroupés dans le *Tableau 3-6*. Les éléments principaux à prendre en compte lors de l'étude de l'interaction $B_4C -$ Acier sont le fer, le chrome et le nickel.

Acier	Utilisation	Composition (%wt)										
		Fe	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Ti	P	B	N
15/15 Ti	Gaines	65,4	0,10	15	15	1,5	1,6	0,9	0,4	0,0045	0,06	/
9Cr-1Mo	Tubes hexagonaux	88,9	0,11	8,8	0,18	1,1	0,5	0,37	/	/	/	0,02

Tableau 3-6: Composition de l'acier 15/15 Ti et de l'acier 9Cr-1Mo

L'interaction entre le carbure de bore et l'acier de type austénitique a été étudiée expérimentalement par P. Hofmann et al., M. S. Vershchunov et al., et F. Nagase et al. [3.48 - 3.50]. Il s'agissait de faire chauffer une pastille de carbure de bore contenue dans un tube en acier. L'ensemble des expériences couvre un domaine de

température allant de 800°C à 1400°C. Le bain B_4C – acier a également été étudié dans le cadre du programme BECARRE par l'IRSN [3.51].

Le système B_4C – Acier est instable d'un point de vue thermodynamique. Le but de ces études a été de comprendre les réactions qui peuvent avoir lieu lors d'un accident de fusion du cœur entre le carbure de bore et les éléments constitutifs de l'acier. Il est important de souligner qu'on se place dans le cas des barres de contrôle: il s'agit donc de la diffusion du carbure de bore dans l'acier de sa gaine.

Les diagrammes de phases relatifs aux systèmes bore – éléments constitutifs de l'acier, B – "Me" avec "Me" = Fe, Cr ou Ni, se trouvent sur les *Figures 3-14, 3-15 et 3-16*. D'après ces diagrammes, un certain nombre de composés définis peut se former. Il s'agit principalement des composés MeB et Me_2B .

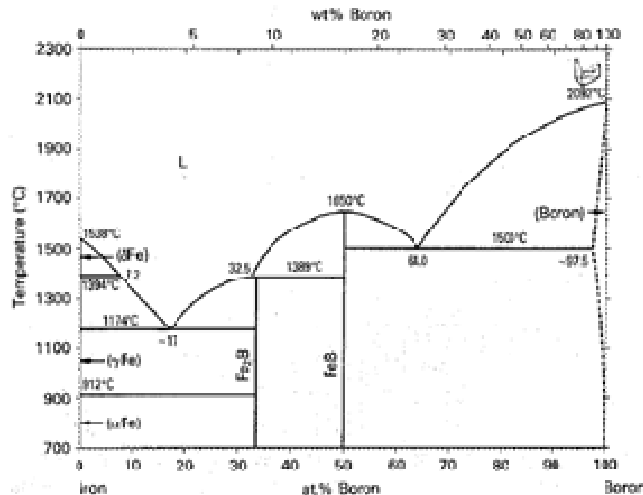


Figure 3-14: Diagramme de phases du système Fe – B [3.48]

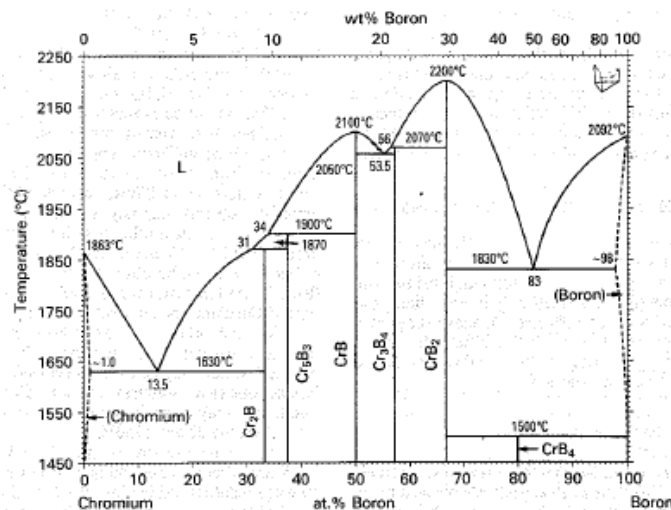


Figure 3-15 : Diagramme de phases du système Cr – B [3.48]

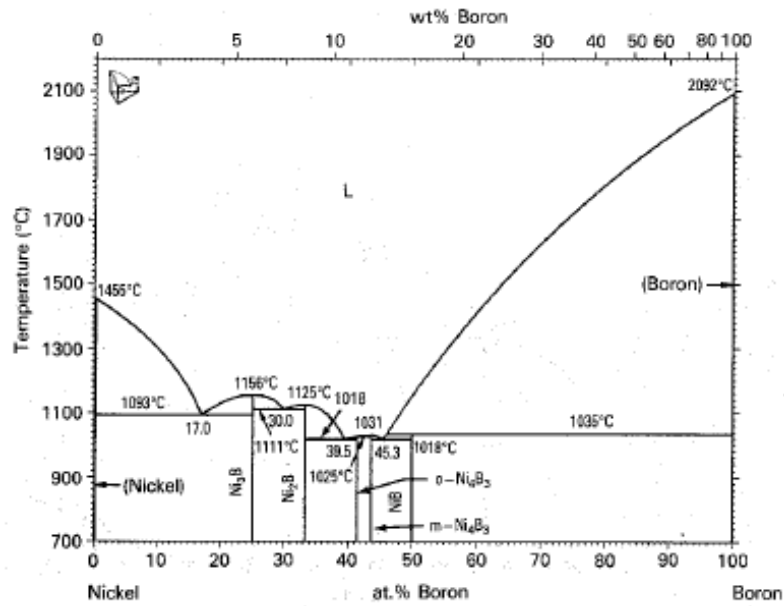


Figure 3-16: Diagramme de phases du système Ni – B [3.48]

Jusqu'à 1200°C, la diffusion de bore dans l'acier a été observée. Comme cela peut être vu sur la Figure 3-17, deux zones peuvent être distinguées: La première zone (I sur la Figure 3-17) est une zone homogène constituée de composés MeB puis Me_2B avec $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cr}$. La deuxième zone (II sur la Figure 3-17) consiste en la matrice d'acier, avec des précipités $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$ formés préférentiellement aux joints de grains. La distribution de ces précipités n'est pas homogène. Leur nombre décroît lorsqu'on s'éloigne de l'interface B_4C – Acier. Localement, autour de ces précipités, l'acier est appauvri en Cr et enrichi en Ni.

A 1200°C, la zone réactionnelle change de façon significative. Le système commence à fondre (Figure 3-18 (a)). Un mélange eutectique se forme.

A 1250°C, le système B_4C – Acier est complètement fondu. La Figure 3-18 (b,c,d) représente la zone réactionnelle après le refroidissement. Une zone intermédiaire se forme par rapport aux deux zones décrites précédemment. Il s'agit du composé Me_2B solidifié sous forme de dendrites.

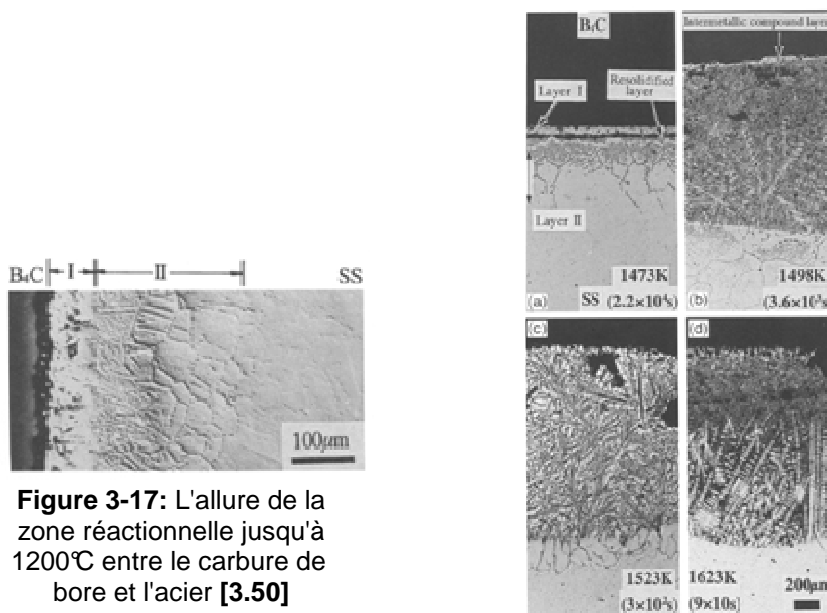


Figure 3-17: L'allure de la zone réactionnelle jusqu'à 1200°C entre le carbure de bore et l'acier [3.50]

Figure 3-18: L'allure de la zone réactionnelle pour les températures supérieures à 1200°C entre le carbure de bore et l'acier [3.50]

D'après P. Hofmann et al. [3.48], comme le diagramme Fe(Cr) – C – B n'est disponible que jusqu'à 1100°C, il faut regarder les diagrammes binaires Fe – B, Cr – B et Ni – B pour expliquer la température de fusion expérimentale du système B₄C – Acier. La température eutectique pour Fe – B la plus basse est à 1174°C (correspond à l'eutectique Fe₂B – Fe), pour Cr – B à 1630°C (correspond à l'eutectique Cr₂B – Fe) et pour Ni – B vers 1020°C.

La fusion observée expérimentalement du système B₄C – Acier pourrait s'expliquer par la formation d'un composé de type (Fe,Cr)₂B qui commencerait à fondre à la température de l'eutectique Fe₂B - Fe. C'est pourquoi, après refroidissement, on observe dans la zone II des précipités (Fe,Cr)₂B au contact avec de l'acier modifié (appauvri en Cr et enrichi en Ni). La différence de température entre 1250 et 1174°C peut trouver plusieurs explications: raisons expérimentales, raisons cinétiques, système plus complexe que le système binaire.

On remarque qu'aucune information sur l'interaction B₄C – UO₂ – Acier n'a jamais été publiée à notre connaissance.

Références bibliographiques du Chapitre 3

- [3.1] C. Journeau, K. Plevacova, G. Rimpault, S. Pomerouly, Sacrificial Materials for SFR Severe Accident Mitigation, Proceedings of ICAPP'10, San Diego, CA, USA, June 13-17, 2010
- [3.2] S.G. Popov, J.J. Carbajo, V.K. Ivanov, G.L. Yoder, Thermophysical properties of MOX and UO₂ fuels including the effects of irradiation, Rapport ORNL/TM-2000/351 Fissile Materials Disposition Program, Oak Ridge, Engineering Technology Division, 11/2000
- [3.3] C. Le Rigoleur, Capacités de rétention des débris du cœur par le récupérateur de Creys Malville à la suite d'accidents hypothétiques, Note interne CEA, NT CEA, DRNR/SYTC/LAPE 84/2032
- [3.4] D.R. Lide (Editeur principal), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75ème édition, 1913 - 1995
- [3.5] G.V. Samsonov, The Oxide Handbook, 1973
- [3.6] M. Dalle Donne, S. Dorner, G. Fieg, G. Schumacher, H. Werle, Development work for fast reactor core-catchers on the basis of sodium borates, Proceedings of the International Meeting on Fast Reactor Safety Technology, Seattle, Washington, 19-23/08/1979
- [3.7] R.N. Singh, Compatibility of Ceramics with Liquid Na and Li, Journal of the American Ceramic Society, vol. 59, n°3 - 4, 1976
- [3.8] M. Foex, J.P. Traverse, Etude du polymorphisme des sesquioxides de terres rares à haute température, Bult. Soc. Franç. Minér. Crist. (1966) 89, 184-205
- [3.9] J.K. Fink, J.J. Heiberger, R. Kumar, R.A. Blomquist, Interactions of refractories and reactor materials with sodium, Nuclear Technology, vol. 35, 656 - 662, oct 1977
- [3.10] R. Stevens, J.G.P. Binner, Review – Structure, properties and production of β -alumina, Journal of Materials Science, 19, (1984) 365-379
- [3.11] R.C. De Vries, W.L. Roth, Critical evaluation of the literature data on beta alumina and related phases: I, Phase equilibria and characterization of beta alumina phases, Journal of the American Ceramic society, 52 (7), 364-369, 1969.
- [3.12] P. P. Budnikov, S. G. Tresvyatskii, V. I. Kushakovskii, Binary phase diagrams for UO₂-Al₂O₃, UO₂-BeO, and UO₂-MgO, Proc. U. N. Int. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Palais des Nations, Geneva, Switzerland, September 1-13, 1958, pp. 124 - 131
- [3.13] M. Yashima, T. Koura, Y. Du, M. Yoshimura, Thermodynamic assessment of the zirconia-uranium system, J. Am. Ceram. Soc., 79 [2] 521-524 (1996)
- [3.14] S. M. Lang, F. P. Knudsen, C. L. Fillmore, R. S. Roth, High-temperature reactions of uranium dioxide with various metal oxides, Natl. Bur. Stand. Circ. (U.S.), No. 568, 1-32 (1956)
- [3.15] L. N. Grossman, J. E. Lewis, D. M. Rooney, The system UO₂-Eu₂O₃ at high temperatures, J. Nucl. Mater., 21 [3] 302-309 (1967)
- [3.16] R. J. Beals, J. H. Handwerk, B. J. Wrona, Behavior of Urania-Rare-Earth Oxides at High Temperatures, J. Am. Ceram. Soc., 52 [11] 578-581 (1969)
- [3.17] G. Arthur, D. Scott, Trans. Br. Ceram. Soc., 63 [8] 417-426 (1964)
- [3.18] W. L. Lyon and W. E. Baily, The solid-liquid phase diagram for the UO₂-PuO₂ system, J. Nucl. Mater., 22 [3] 332-339 (1967)
- [3.19] A. Hough, J.A.C. Marples., The pseudo binary phase diagrams of PuO₂ with alumina, beryllia and magnesia and the pseudo ternary PuO₂-ThO₂-BeO, Journal of Nuclear Materials 15, 4 (1965) 298-309
- [3.20] W.A. Lambertson, M.H. Mueller, Uranium oxide phase equilibrium systems: I, UO₂ – Al₂O₃, Journal of the American Ceramic Society, 36 (1953) 329 – 331
- [3.21] L.F. Epstein, W.H. Howland, Binary Mixtures of UO₂ and Other Oxides, J. Amer. Ceram. Soc., 36, 334 (1953)
- [3.22] P. Piluso, M. Ferrier, C. Chaput, J. Claus, J.P. Bonnet, Hafnium dioxide for porous and dense high-temperature refractories (2600°C), Journal of European Ceramic Society 29, 961-968, 2009
- [3.23] L. M. Lopato, A. V. Shevchenko, and G. I. Gerasimyuk, The system HfO₂ – Al₂O₃, Inorg. Mater. (Engl. Transl.), 12 [9] 1331-1334 (1976)
- [3.24] S. N. Lakiza and L. M. Lopato, Stable and metastable phase relations in the system alumina-zirconia-ytria, J. Am. Ceram. Soc., 80 [4] 893-902 (1997)
- [3.25] V.A. Lysenko, Thermodynamic calculation of phase-field boundaries in the Al₂O₃ – HfO₂ system, Inorganic Materials, 30 (1994) 930-932
- [3.26] J. Wang, H.P. Li, R. Stevens, Review - Hafnia and hafnia-toughened ceramics, Journal of Materials Science 27 (1992) 5397 – 5430

- [3.27] J. Wang, R. Stevens, Unstabilized HfO_2 toughened alumina ceramics: property development and toughening mechanisms, *Ceramica Acta* 3, n°2, 4 1-53, 1991
- [3.28] J. Wang, C.B. Ponton, P.M. Marquis, Abnormal grain growth in alumina-doped hafnia ceramics, *Journal of Materials Science* 29 (1994) 3577 – 3590
- [3.29] P. Wu, A.D. Pelton, Coupled thermodynamic-phase diagram assessment of the rare earth oxide - aluminium oxide binary systems, *Journal of Alloys and Compounds*, 179 (1992) 259-287
- [3.30] M. Mizuno, T. Yamada, T. Noguchi, Phase diagrams of the systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ at high temperatures, *Yogyo Kyokaiishi (J. Ceram. Soc. Jpn.)*, 85 (1977) 543-548
- [3.31] S. Chaudhury, S.C. Parida, K.T. Pillai, K.D. Singh Mudher, High-temperature X-ray diffraction and specific heat studies on GdAlO_3 , $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 2393-2399
- [3.32] N.I. Timofeeva, E.N. Timofeeva, L.N. Drozdova, O.A. Mordovin, Investigation of the interaction of aluminium oxide with europium oxide, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 5 (1969) 1742-1744
- [3.33] Y.H. Han, M. Nagata, N. Uekawa, K. Kakegawa, Eutectic $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GdAlO}_3$ composite consolidated by combined rapid quenching and spark plasma sintering technique, *British Ceramic Transactions* 2004 Vol 103, No 5, 219-222
- [3.34] A. Yoshikawa, K. Hasegawa, J.H. Lee, S.D. Durbin, B.M. Epelbaum, D.H. Yoon, T. Fukuda, Y. Waku, Phase identification of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{REAlO}_3$ (RE=Sm-Lu, Y) eutectics, *Journal of Crystal Growth* 218 (2000) 67-73
- [3.35] H.S. Kim, C.Y. Joung, B.H. Lee, S.H. Kim, D.S. Sohn, Characteristics of $\text{Gd}_x\text{M}_y\text{O}_z$ (M = Ti, Zr or Al) as a burnable absorber, *Journal of Nuclear Materials* 372 (2008) 340-349
- [3.36] R. Gilissen, A.J. Flipot, Behaviour of the $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ compounds in UO_2 , *Journal of Nuclear Materials* 54 (1974) 166-168
- [3.37] B. Kasper, PhD Thesis, Max Plank Institute-PML, Stuttgart, Germany, 1996
- [3.38] M. Beauvy, Stoichiometric limits of carbon-rich boron carbide phases, *J. Less-Common Met.*, 90 [2] 169-175 (1983)
- [3.39] F. Thévenot, Boron carbide – A comprehensive review, *Journal of European Ceramic Society*, 6 (1990) 205-225
- [3.40] T. Matsui, Y. Arita, K. Naito, H. Imai, High temperature heat capacities and electrical conductivities of boron carbides, *Journal of Nuclear Materials* 186 (1991) 7-12
- [3.41] Z. Hozer, L. Maroti, P. Windberg, L. Matus, I. Nagy, G. Gyenes, M. Horvath, A. Pinter, M. Balasko, A. Czitrsvszky, P. Jani, A. Nagy, O. Prokopiev, B. Toth, Behavior of VVER fuel rods tested under severe accident conditions in the CODEX facility, *Nuclear Technology*, vol. 154, June 2006
- [3.42] B. Adroguer, F. Bertrand, P. Chatelard, N. Cocuau, J.P. Van Dorsselaere, L. Bellenfant, D. Knocke, D. Bottomley, V. Vrtilkova, L. Belovsky, K. Mueller, W. Hering, C. Homann, W. Krauss, A. Miassoedov, G. Schanz, M. Steinbrück, J. Stuckert, Z. Hozer, G. Bandini, J. Birchley, T.v. Berlepsch, I. Kleinhietpass, M. Buck, J.A.F. Benitez, E. Virtanen, S. Marguet, G. Azarian, A. Caillaux, H. Plank, A. Boldyrev, M. Veshchunov, V. Kobzar, Y. Zvonarev, A. Goryachev, Core loss during a severe accident (COLOSS), *Nuclear Engineering and Design* 235 (2005) 173–198
- [3.43] B.W. Howlet, A Note on the Uranium – Boron Alloy System, *J. Inst. Met.* 88 (1959-1960) 91
- [3.44] P.Y. Chevalier, E. Fischer, Thermodynamic modelling of the C-U and B-U binary systems, *Journal of Nuclear Materials* 288 (2001) 100-129
- [3.45] P. Rogl, J. Bauer, J. Debuigne, The Ternary system uranium-boron-carbon, *Journal of Nuclear Materials* 165 (1989) 74-82
- [3.46] P. E. Potter, The uranium-plutonium-carbon-oxygen systems: The ternary systems uranium-carbon-oxygen and plutonium-carbon-oxygen, and the quaternary system uranium-plutonium-carbon-oxygen *J. Nucl. Mater.*, 42 [1] 1-22 (1972)
- [3.47] Y. De Carlan, J. Henry, H. Burlet, A. Grosman, Les Matériaux Métalliques, une des Clés de la 4e Génération, *Clefs CEA*, n°55, p. 24 – 32
- [3.48] P. Hofmann, M.E. Markiewicz, J.L. Spino, Reaction behaviour of B_4C absorber material with stainless steel and zircaloy in severe light water reactor accident, *Nuclear Technology*, Vol. 90, May 1990, p.226-244
- [3.49] M.S. Veshchunov, P. Hofmann, Modelling of the interactions between B_4C and stainless steel at high temperatures, *Journal of Nuclear Materials* 226 (1995) 72-91
- [3.50] F. Nagase, H. Uetsuka, T. Otomo, Chemical interactions between B_4C and stainless steel at high temperatures, *Journal of Nuclear Materials* 245 (1997) 52-59
- [3.51] S. Sao Joao, C. Duriez, C. Dominguez, D. Jacquemain, Light elements microanalysis of steel/ B_4C melts for nuclear power plants accident studies, *Microchim Acta* (2007)

Chapitre 4. CALCULS THERMODYNAMIQUES, NEUTRONIQUES ET THERMIQUES

Résumé :

Dans ce chapitre, les calculs thermodynamiques, neutroniques et thermiques en rapport avec les matériaux sacrificiels présélectionnés pour les systèmes de mitigation d'un hypothétique accident de fusion du cœur d'un RNR-Na de génération IV sont présentés et discutés. Les calculs thermodynamiques ont permis d'étudier l'interaction entre le B_4C et le corium, soulevant la question de la miscibilité de l'absorbant avec la matière fissile. Ces calculs ont également servi à estimer les points caractéristiques dans les systèmes UO_2 – matériaux sacrificiels oxydes. Les calculs neutroniques ont permis de se rendre compte de la nécessité d'utiliser les matériaux sacrificiels pour prévenir la recriticité au sein de la matière fissile, soit par absorption neutronique, soit par dilution. Enfin, un premier modèle thermique du récupérateur a été proposé permettant de calculer les flux thermiques au sein du combustible oxyde en fonction de la taille du récupérateur et la dilution par le matériau sacrificiel.

4.1. Calculs thermodynamiques

Les matériaux sacrificiels absorbants et diluants candidats pour la maîtrise de la réactivité au cours d'un accident de fusion du cœur dans un RNR-Na de génération IV ont été sélectionnés dans le Chapitre 3. Il a été vu qu'un des critères essentiels pour la sélection de ces matériaux est leur aptitude à se mélanger avec la partie fissile du corium. Utiliser la thermodynamique est un moyen fondamental pour prédire les interactions entre le combustible et les différents matériaux sacrificiels. C'est pourquoi des simulations thermodynamiques seront présentées dans ce paragraphe.

4.1.1. Logiciel de calculs thermodynamiques utilisé et la base de données associée

Des calculs thermodynamiques ont été réalisés à l'aide du logiciel GEMINI2 (Gibbs Energy MINImizer) de Thermodata [4.1] afin de simuler les interactions entre les différents matériaux sacrificiels et le corium relatif aux réacteurs RNR-Na de génération IV, au fur et à mesure que la température du milieu augmente. Le fonctionnement du logiciel GEMINI2 est basé sur le principe de minimisation de l'énergie totale de Gibbs dans un système donné. Il est adapté aux systèmes chimiques complexes, multi-composants et multi-phasiques.

Le logiciel est couplé à la base de données Nuclea_08 [4.2, 4.3], développée dans le cadre des études sur les réacteurs à eau. Ainsi, les principaux matériaux utilisés dans le domaine du nucléaire sont contenus dans la base de données. Pour l'étude présentée dans ce mémoire, les éléments suivants contenus dans la base sont pertinents : O – U – B – C – Fe – Cr – Ni – Al. De plus, les éléments La et Zr contenus dans la base de données serviront respectivement à remplacer mole à

mole les éléments Eu et Hf qui n'en font pas partie. En effet, Eu et La font tous les deux partie de la famille des terres rares. Zr et Hf ont quant à eux un comportement chimique très proche car il s'agit de métaux tétravalents de la colonne 4a du tableau périodique des éléments. Ensuite, les systèmes oxydes suivants contenus dans la base serviront également à l'étude : $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. Les deux derniers oxydes serviront à remplacer les oxydes Eu_2O_3 et HfO_2 . La pertinence de ces remplacements sera traitée dans le paragraphe 4.1.3.

Le carbure de bore est présent dans la base sous forme de deux composés B_{11}C_3 et B_{13}C . Dans les calculs d'interaction entre le carbure de bore et le corium, il ne sera pas nécessaire de considérer initialement, lors des calculs GEMINI2, le mélange ($9/28 \text{ B}_{11}\text{C}_3 + 1/28 \text{ B}_{13}\text{C} = \text{B}_4\text{C}$) car le B_{11}C_3 seul permettra de s'approcher des conditions du réacteur Phénix (21 ± 2 %mol de carbone). En effet, le composé B_{11}C_3 contient 21,4 %mol de carbone.

Le sodium et le plutonium ne font pas partie de la base. Ainsi, la compatibilité des différents matériaux sacrificiels avec le sodium ne peut pas être traitée et le combustible $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ devra être simulé par l' UO_2 .

Il est important de préciser que les conditions de calculs peuvent être différentes des conditions expérimentales car le logiciel GEMINI2 considère l'équilibre thermodynamique à chaque pas de température. De plus, les résultats des calculs sont interpolés à partir des différents systèmes binaires ou ternaires, ainsi que des propriétés thermodynamiques de ces derniers contenus dans la base de données Nuclea_08. Les diagrammes pertinents pour l'étude présentée dans ce mémoire sont regroupés en Annexe A4. Afin d'estimer la fiabilité des résultats des calculs GEMINI2, des critères de qualité, basés sur la comparaison entre les calculs et les données expérimentales disponibles pour un système chimique donné, ont été établis [4.4]. Les critères de qualité relatifs aux systèmes pertinents pour cette étude ont été renseignés en Annexe A4 dans la légende de chaque diagramme de phases. Par exemple les critères de qualité relatifs aux sous-systèmes binaires et ternaires du corium des réacteurs à eau sont en général considérés comme « acceptables ». Ceci signifie que ces systèmes sont bien connus et modélisés. Par contre les sous-systèmes contenant le carbure de bore B_4C , sont considérés comme « perfectibles ». C'est-à-dire que plusieurs domaines de ces systèmes auraient besoin de données expérimentales supplémentaires.

Dans le paragraphe 4.1.2 seront décrits les calculs GEMINI2 relatifs à l'interaction entre le matériau sacrificiel carbure B_4C et le corium. Le paragraphe suivant 4.1.3 sera consacré aux matériaux sacrificiels oxydes pour le récupérateur présélectionnés dans le Chapitre 3.

4.1.2. Matériau sacrificiel absorbant carbure : le B_4C

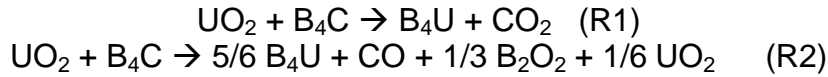
4.1.2.1. Interaction $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C}$

4.1.2.1.1 *Premières considérations thermodynamiques*

Le système $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C}$ paraît a priori simple. C'est pourquoi il a été intéressant de prévoir la réaction qui a lieu entre UO_2 et B_4C en calculant l'enthalpie libre standard des différentes réactions envisageables.

Pour cela, la formule suivante a été utilisée : $\Delta G_{\text{réaction}} = \sum \Delta G_{\text{produits}} - \sum \Delta G_{\text{réactifs}}$.

Les enthalpies libres des différentes de toutes les espèces en fonction de la température n'ayant pas été trouvées dans la littérature, elles ont été extraites de la base de données NUCLEA_08 à l'aide du logiciel GEMINI2. Ces enthalpies libres ont été tracées sur le graphe de la *Figure 4-1* en pointillés. Sur ce graphe ont également été tracées les enthalpies libres des réactions suivantes :



On remarque que la réaction R1 qui semble la plus simple ne peut pas avoir lieu car l'enthalpie de cette réaction est toujours positive. Par contre la réaction R2 devient possible à partir de 2000°C. Ainsi, il est très probable que l'interaction entre UO_2 et B_4C conduit à la formation majoritaire de B_4U et des gaz CO (majoritaire) et B_2O_2 à haute température.

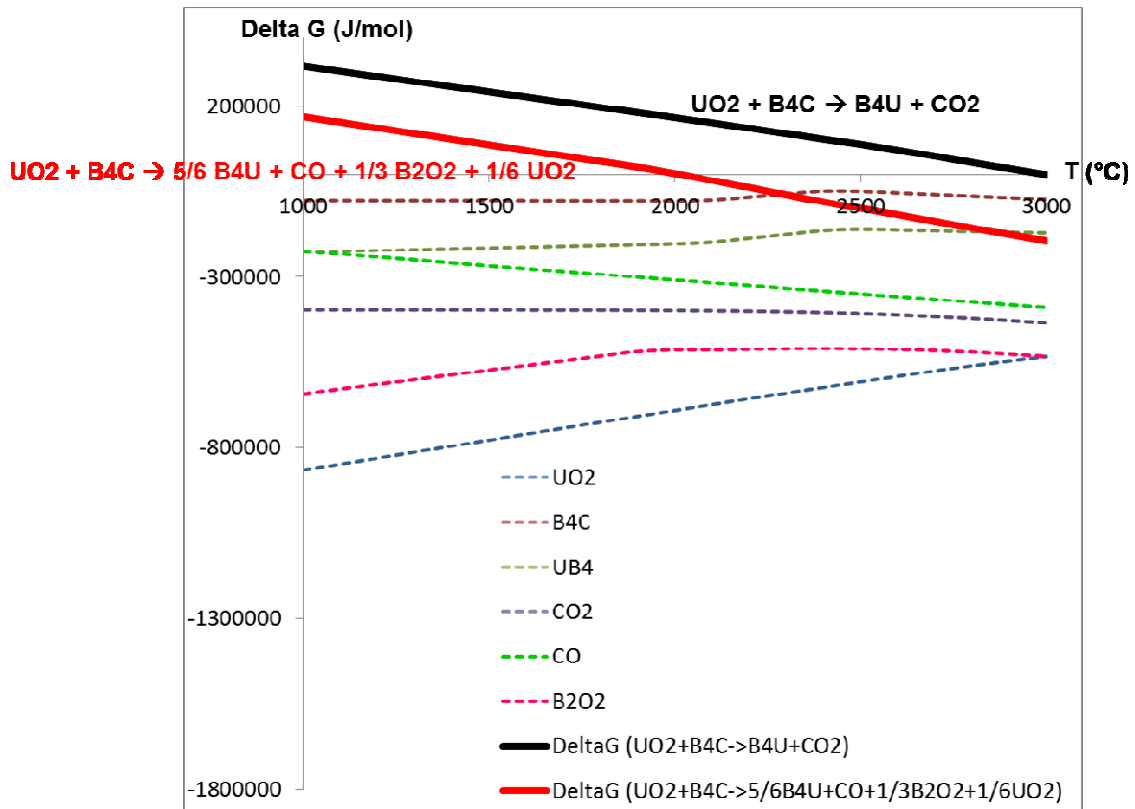


Figure 4-1 : $\Delta G = f(T)$ pour les espèces UO_2 , B_4C , UB_4 , CO_2 , CO et B_2O_2 et pour les réactions $\text{UO}_2 + \text{B}_4\text{C} \rightarrow \text{B}_4\text{U} + \text{CO}_2$ et $\text{UO}_2 + \text{B}_4\text{C} \rightarrow 5/6 \text{B}_4\text{U} + \text{CO} + 1/3 \text{B}_2\text{O}_2 + 1/6 \text{UO}_2$. C'est cette deuxième réaction qui devient possible à partir de 2000°C selon les calculs réalisés.

4.1.2.1.2 Détermination des proportions massiques $\text{UO}_2/\text{B}_{11}\text{C}_3$ pertinentes

Au niveau de la zone fissile, le cœur RNR-Na considéré dans cette étude (appelé "cœur SFR v2" – décrit en Annexe A5) [4.5] devrait contenir:

- 454 assemblages de 271 aiguilles chacun. Chaque aiguille contient 708,7g de matière fissile, soit 192 kg de matière fissile pour un assemblage et 87,2 t pour le cœur entier.
- 24 barres de contrôle (SCP) contenant du B_4C naturel sous forme de pastilles. Chaque barre contiendrait 21,5 kg de B_4C .
- 13 systèmes d'arrêt complémentaires passifs (SAC) de type SEPIA (12 + 1 positionné au centre du cœur) contenant du B_4C enrichi à 90% en ^{10}B sous forme de billes ou de poudre. Chaque SAC contiendrait 17,8 kg de B_4C . Le système SEPIA a été présenté dans le Chapitre 2. Les SAC passifs sont les systèmes innovants pour le nouveau type de RNR-Na. Du fait du caractère passif de ces systèmes, c'est le B_4C qu'ils contiennent qui est le plus susceptible de se trouver au contact avec le combustible en cas d'un accident grave.

A partir de ces données numériques, en négligeant pour l'instant la présence de l'acier dans le cœur et en assimilant la matière fissile à de l' UO_2 pur (sachant qu'en réalité, le combustible est un mélange de UO_2 et d'environ 15% de PuO_2 , mais que le Pu n'est pas inclus dans la base de données Nuclea_08), il est possible de déterminer la proportion de B_4C au sein du mélange $UO_2 - B_4C$ pour différents scénarios d'accidents de fusion du cœur.

Les scénarios qui ont été jugés pertinents sont les suivants:

- Fusion de tout le cœur
- Fusion de 7 assemblages avec 1 SAC
- Fusion d'un assemblage avec un SAC
- Fusion du mélange $UO_2 - B_4C$ avec 20% de carbure de bore en masse

Le scénario de fusion de tout le cœur a été choisi car le récupérateur de corium pour un réacteur RNR-Na de génération IV est généralement conçu pour recueillir le corium issu de la fusion généralisée du cœur. Dans ce cas, l'ensemble des barres de contrôle et de SAC peut être pris en compte. La fusion des sept assemblages (initiée par la fusion d'un assemblage se propageant aux six assemblages voisins) correspond à un scénario d'accident local considéré pour le dimensionnement du récupérateur de Superphénix. La fusion d'un seul assemblage avec un SAC est le scénario qui met en jeu la plus grande quantité réaliste de carbure de bore, d'où l'intérêt de l'étudier. Le dernier scénario correspondant à la fusion de l' UO_2 avec 20% B_4C en masse. Il permettra de mieux comprendre le système $UO_2 - B_4C$, même s'il maximise la proportion de carbure de bore. En effet, la probabilité de former les composés issus de l'interaction $UO_2 - B_4C$ augmente avec la quantité du B_4C croissante. Du point de vue de la représentativité, des zones avec 20% de B_4C (en masse) pourraient être présents localement dans le cœur lors du mélange $UO_2 - B_4C$.

Les scénarios considérés et les fractions massiques de l' UO_2 et B_4C correspondantes sont regroupés dans le *Tableau 4-1*. Il peut être remarqué que le scénario de fusion du cœur et le scénario de fusion de sept assemblages avec un SAC sont équivalents (fractions massiques identiques). C'est pourquoi ils ne seront traités qu'une fois.

Scénario	Masses mises en jeu (kg)		Fractions massiques (%)	
	UO ₂	B ₄ C	UO ₂	B ₄ C
Fusion de tout le cœur	87200	750	99	1
Fusion de 7 assemblages avec 1 SAC	1575	17,8	99	1
Fusion d'1 assemblage avec 1 SAC	192	17,8	91,5	8,5
Fusion de l'UO ₂ avec 20 %m B ₄ C			80	20

Tableau 4-1: Les fractions massiques de l'UO₂ et B₄C pour les différents scénarii d'accident grave considérés

4.1.2.1.3 Calculs de l'équilibre du système UO₂ - B₄C pour les différents scénarios

Les résultats des calculs GEMINI2 sont synthétisés sous forme de graphes (*Figures 4-2 à 4-4*). Sur chaque graphe figurent plusieurs courbes relatives aux différents composés formés à l'équilibre au sein du système UO₂ – B₄C à $2 \cdot 10^5$ Pa. Chaque courbe représente l'évolution de la fraction massique d'un composé donné en fonction de la température. L'intervalle de température va de 1000°C à 3000°C par pas de 200°C. Concernant la pression, il fallait rester représentatif de la pression dans l'installation expérimentale où ont été réalisées les expériences d'interaction entre différents matériaux décrits dans le Chapitre 6. Dans cette installation la pression est limitée à $2 \cdot 10^5$ Pa. Pour cette raison, les calculs GEMINI2 ont été réalisés à $2 \cdot 10^5$ Pa. Cependant, des calculs préliminaires, décrits dans l'Annexe A6, ont démontré que l'influence de la pression peut être négligée entre $1 \cdot 10^5$ Pa et $6 \cdot 10^5$ Pa (dans le réacteur RNR-Na de génération IV, la pression sera de quelques 10^5 Pa). En effet, le système B₄C + UO₂ commence à interagir à la même température et après l'interaction on arrive à un système stable, de composition quasi-identique pour toutes les pressions. Seuls les produits intermédiaires formés et/ou leur proportion peuvent légèrement différer. La pression n'a pas de plus d'influence sur la volatilité du bore. En effet, à 2600°C, les gaz contenant du bore représentent toujours 30% du volume total du gaz.

Comme l'influence de la pression peut être négligée, les calculs présentés dans ce chapitre peuvent également être appliqués au cas du réacteur.

Pendant les calculs, les gaz produits n'ont pas été évacués au fur et à mesure qu'ils ont été produits. En effet, une étude préliminaire, décrite en Annexe A7, a montré que les calculs donnaient des résultats très similaires dans le cas des gaz non évacués (simulant une configuration où les vapeurs resteraient en équilibre avec les phases condensées) et le cas des gaz évacués progressivement (simulant l'effet d'un balayage par gaz neutre).

D'autres calculs préliminaires, décrits en Annexe A8, ont été effectués pour estimer l'influence de la stœchiométrie du carbure de bore et du dioxyde d'uranium sur les interactions dans les systèmes considérés, pour une pression de $2 \cdot 10^5$ Pa. Pour cela, le système de composition massique 91,5% UO₂ – 8,5% B₄C a été étudié en faisant légèrement varier les teneurs en O et en C. La présence de l'UO₂ sous-stœchiométrique n'a pas beaucoup d'influence ni sur les températures de formation des composés ni sur les pressions partielles des gaz contenus dans la phase gazeuse. Par contre la sur-stœchiométrie de l'UO₂ conduit à l'abaissement de la température de formation du premier liquide. Les pressions partielles des gaz à 2800°C sont du même ordre de grandeur sauf pour B₂O₃ et B₂O où elles sont divisées quasiment par 10. La stœchiométrie du B₄C n'a aucune influence sur les

températures de formation de différents produits, ni sur les pressions partielles des gaz.

- Fusion (localement) de l' UO_2 avec 20% B_{11}C_3 en masse

L'étude du mélange de l' UO_2 avec 20% de B_{11}C_3 en masse permet de comprendre l'influence du carbure de bore sur le combustible. En effet, le bore se trouvant ici en grande quantité, l'interaction entre les deux composés est très visible sur la *Figure 4-2*.

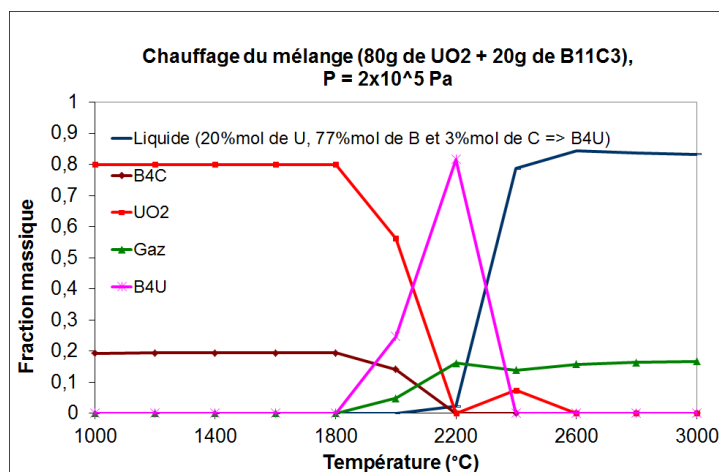


Figure 4-2: L'évolution des fractions massiques du système (20% B_{11}C_3 – 80% UO_2) à l'équilibre, à $2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, en fonction de la température du milieu

Le carbure de bore et le dioxyde d'uranium commencent à réagir vers 1800°C , où le composé solide B_4U se forme. La formation de B_4U s'accompagne d'une émission gazeuse importante. Il s'agit principalement du CO avec un peu de BO et B_2O_2 . On remarque que ces résultats sont tout à fait en accord avec les calculs de l'enthalpie libre des réactions du paragraphe 4.1.2.1.1.

Le B_4U commence à fondre vers 2200°C et devient entièrement liquide à 2400°C . En présence d'une grande quantité de carbure de bore, le liquide formé est donc un borure liquide.

Le composé B_4U a déjà été mentionné lors de l'étude du diagramme de phases B – U (Chapitre 3, § 3.3.2.1). Après le calcul des % molaires de B et de U dans la phase liquide (en considérant que ce sont les seuls éléments présents, le carbone et l'oxygène s'étant volatilisés sous forme de CO), il y aurait 83%mol de B. A cette composition, le liquidus est de 2400°C sur le diagramme de phases B – U, et le solidus à 2180°C (température eutectique entre UB_4 et UB_{12}). Ainsi, les calculs GEMINI2 sont en accord avec le diagramme de phases.

- Fusion d'un assemblage avec un SAC

Le mélange de l'oxyde d'uranium issu de la fusion d'un seul assemblage avec un SAC se fait de manière similaire au scénario précédent (*Figure 4-3*). En effet, le composé B_4U se forme dès 1800°C et s'accompagne d'une émission gazeuse. Comme on peut le voir sur la *Figure 4-4*, la phase gazeuse est majoritairement composée de CO et s'enrichit au fur et à mesure que la température augmente en B_2O_2 et BO . Cette distribution gazeuse est similaire pour tous les scénarios décrits dans cette étude UO_2 – B_4C .

La différence principale par rapport au scénario avec 20% $B_{11}C_3$ en masse est l'excès d'oxyde d'uranium dans le milieu. Ainsi, le B_4U et l' UO_2 coexistent à 2400°C avant de fondre sous forme de deux liquides non miscibles: un borure et un oxyde. La température de fusion de l' UO_2 est abaissée par rapport à l'oxyde seul dont la température de fusion est de 2880°C. Le liquide borure qui contient la plus grande partie du bore du système est enrichi en élément uranium par rapport au composé B_4U . Le liquide oxyde contenant seulement 4%mol de B (issu de la formation d'une faible quantité de B_2O_3 miscible avec UO_2), sa sous-criticité pourrait être remise en question en cas de séparation physique entre les deux liquides.

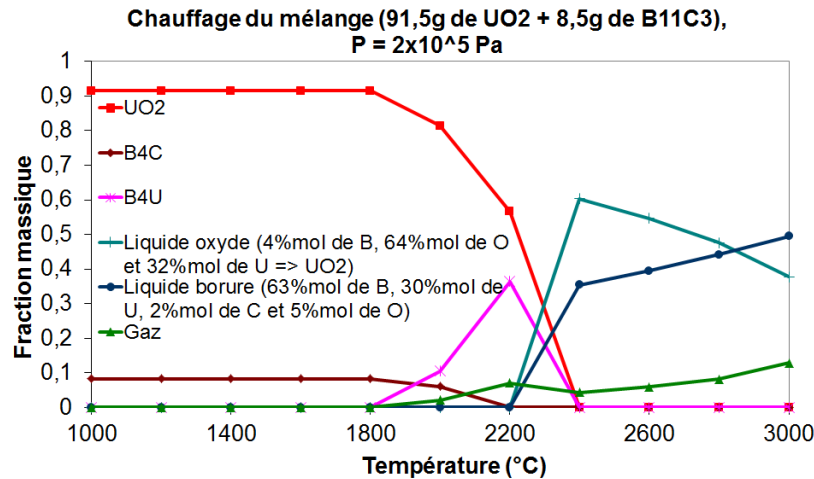


Figure 4-3: L'évolution des fractions massiques du système (8,5% $B_{11}C_3$ – 91,5% UO_2) à l'équilibre, à $2 \cdot 10^5$ Pa, en fonction de la température du milieu

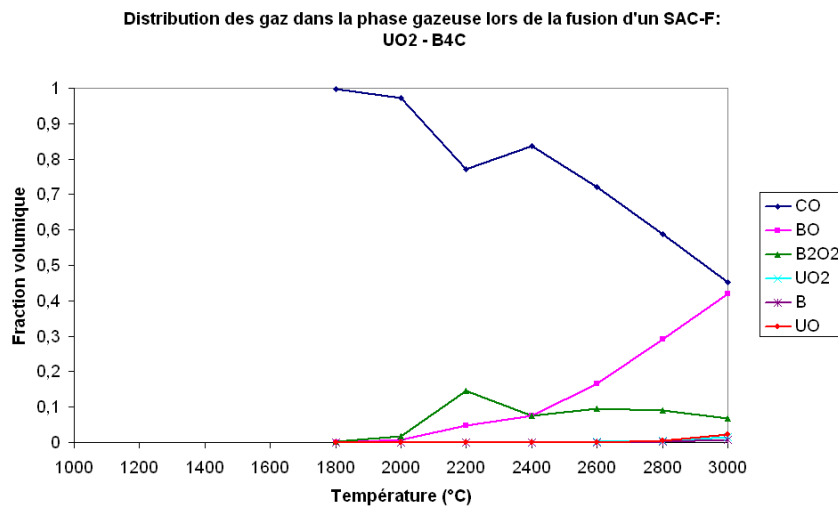


Figure 4-4: Distribution des gaz dans la phase gazeuse lors de la fusion d'un SAC sans acier (interaction 8,5 wt $B_{11}C_3$ – 91,5 wt UO_2)

- Fusion de tout le cœur, ou de 7 assemblages avec 1 SAC

Dans le cas où tout le cœur d'un RNR-Na fondrait (ou 7 assemblages avec 1 SAC), l'oxyde d'uranium se trouverait très en excès (Figure 4-5). Ainsi, une très faible quantité de B_4U et donc de liquide borure se formerait.

Cette faible quantité de liquide borure est cependant suffisante pour ségréger une grande partie du bore présent dans le système. La sous-criticité du liquide oxyde

pourrait donc être remise en question dans le cas de séparation physique entre les deux liquides.

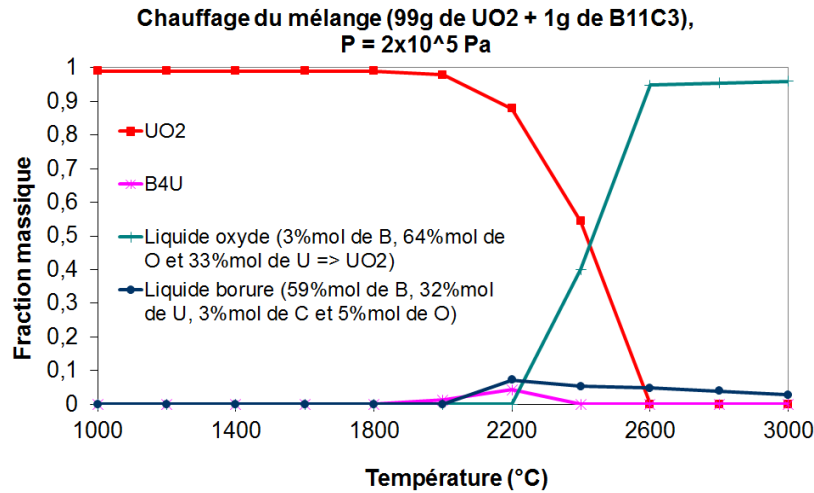


Figure 4-5: L'évolution des fractions massiques du système (1% B₁₁C₃ – 99% UO₂) à l'équilibre, à 2.10⁵ Pa, en fonction de la température du milieu

4.1.2.1.4 Distribution du bore entre les différentes phases formées

Il a été vu précédemment que le bore serait distribué de manière non homogène entre les différentes phases formées au sein du système UO₂ – B₄C, à savoir la phase gazeuse (avec la formation des gaz BO et B₂O₂), la phase liquide borure et la phase liquide oxyde. La Figure 4-6 montre les fractions massiques de bore dans ces différentes phases en fonction de la température, pour les trois scénarios considérés.

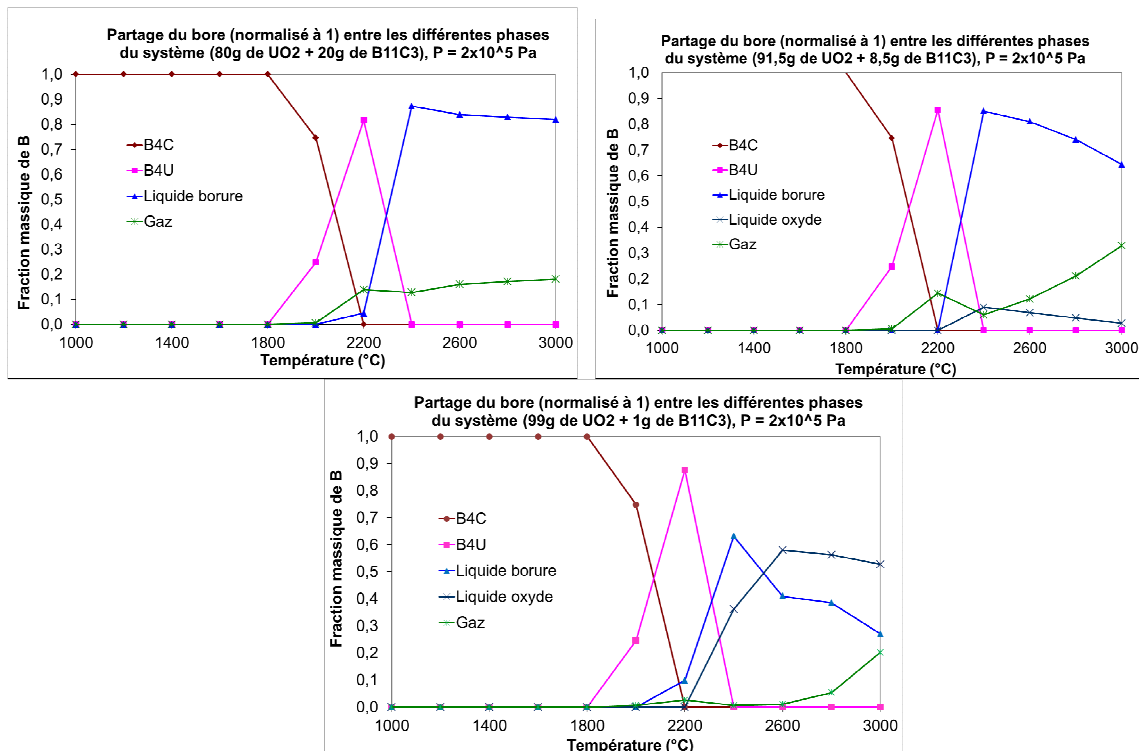


Figure 4-6: La distribution massique du bore entre les différentes phases formées au sein du système UO₂ – B₄C pour les différents scénarios d'accident grave, en fonction de la température

D'après la *Figure 4-6*, entre 18 et 33% de bore (fractions massiques) se volatiliserait à 3000°C : 20% pour le scénario de fusion de tout le cœur, 33% pour le scénario de fusion d'un SAC et 18% pour la fusion du mélange contenant 20 % de B₄C en masse. Cette volatilisation du bore doit être prise en compte lors des calculs neutroniques permettant de définir la quantité de bore nécessaire dans le système. Ceci implique l'introduction d'une plus grande partie de carbure de bore qu'en l'absence de volatilisation. On note cependant que la formation de grands volumes de gaz va favoriser transitoirement la sous-criticité par la dispersion du bain. Mais elle ne permettra pas de garantir une non criticité en cas de recompaction des liquides.

Il est ensuite notable qu'une grande partie du bore est ségrégée dans la phase borure : en fractions massiques il s'agit de 27% pour le scénario de fusion de tout le cœur, 64% pour le scénario de fusion d'un SAC et 82% pour la fusion du mélange contenant 20% de B₄C en masse, toutes ces valeurs étant données pour 3000°C. La phase oxyde quant à elle contient une grande partie de l'uranium pour les scénarios de fusion de tout le cœur (97% d'U de l'inventaire total en U pour 53% de B de l'inventaire total en B à 3000°C) et de la fusion d'un assemblage avec un SAC (43% d'U de l'inventaire total en U pour 3% de B de l'inventaire total en B à 3000°C).

Les aspects neutroniques permettant de savoir si la sous-criticité est garantie au sein de la phase oxyde et au sein de la phase borure seront traités dans le § 4.2.4.

4.1.2.2. Interaction UO₂ – B₄C – Acier inox

4.1.2.2.1 *Détermination des fractions massiques des composants du mélange UO₂ - B₄C – Acier pour différents scénarii de fusion du cœur*

Dans le paragraphe précédent, l'acier inoxydable contenu dans le cœur n'a pas été pris en compte lors des calculs GEMINI2. Or, cet acier peut influencer l'interaction UO₂ - B₄C, d'autant plus que la formation de deux liquides non miscibles (un borure et un oxyde) a été constatée.

Il a été vu dans le Chapitre 3, qu'il existe deux types d'aciers inoxydables de référence dans le cœur RNR-Na: l'acier austénitique 15/15 Ti pour le gainage fissile et l'acier 9Cr-1Mo pour les tubes hexagonaux. Pour les calculs GEMINI, ces deux types d'acier ont été pris en compte. Les principaux constituants à considérer lors du mélange UO₂ - B₄C – Acier ont été le fer, le chrome et le nickel.

Les quantités d'acier dans le cœur SFR v2 (Annexe A5) au niveau de la zone fissile déduites des données de [4.5] sont les suivantes:

- 24,5 t d'acier dans le cœur, dont 15,5 t d'acier 15/15 Ti et 9 t d'acier 9Cr-1Mo.
- 54 kg d'acier par assemblage, dont 34 kg d'acier 15/15 Ti et 20 kg d'acier 9Cr-1Mo.
- 125 g d'acier 15/15 Ti par aiguille

Pour pouvoir refaire les calculs GEMINI2, il est nécessaire de recalculer les fractions massiques d'UO₂, B₄C, Fe, Cr et Ni pour les scénarios considérés précédemment. Ces fractions massiques figurent dans le *Tableau 4-2*.

Scénario	Quantités mises en jeu (kg)				Fractions massiques (%)				
	UO ₂	B ₄ C	15/15 Ti	9Cr-1Mo	UO ₂	B ₄ C	Fe	Cr	Ni
Fusion de tout le cœur (zone fissile)	87200	750	15500	9000	77,5	0,7	17,1	2,7	2
Fusion de 7 assemblages avec 1 SAC	1575	17,8	238	140	79,9	0,9	15	2,4	1,8
Fusion d'1 assemblage avec 1 SAC	192	17,8	34	20	72,7	6,8	16	2,6	1,9
Fusion d'un mélange UO ₂ - acier avec 20 %m de B ₁₁ C ₃					61	20	15	2,4	1,6

Tableau 4-2 : Les fractions massiques de l'UO₂, B₄C, Fe, Cr et Ni pour les différents scénarii d'accident grave

Ces valeurs se limitent à la zone fissile du cœur du réacteur, ce qui revient à supposer que l'acier des autres zones ne fond pas. Les quantités d'acier et d'oxyde d'uranium pour le scénario relatif à 20% de B₁₁C₃ en masse ont été déterminées en gardant le même rapport massique %(UO₂) / %(Acier) que pour les autres scénarios et en considérant %(UO₂) + %(Acier) = 80% en masse.

4.1.2.2.2 Calculs de l'équilibre du système UO₂ – B₄C – Acier pour les différents scénarii

Les résultats des calculs GEMINI pour chaque scénario considéré sont mis sous forme de courbes représentant la fraction massique d'un composé donné en fonction de la température. L'intervalle de température étudié va toujours de 1000°C à 3000°C, avec un pas de 200°C. Les graphes obtenus sont représentés sur les Figures 4-7, 4-9 et 4-12.

- Fusion de l'UO₂ et de l'acier avec 20% de B₁₁C₃ en masse

De même que précédemment, il est intéressant d'étudier un système UO₂ – B₄C – Acier contenant une très grande quantité de carbure de bore. Cette étude permet de mieux comprendre le système et de mettre en évidence de façon claire les phases susceptibles de se former (Figure 4-7).

Comme dans le cas du système UO₂ – B₄C sans acier, le carbure de bore en excès et l'oxyde d'uranium coexistent jusqu'à 1800°C. De plus, un liquide métallique est présent dès les basses températures (< 1200°C), ainsi que deux composés définis: FeB et CrB₂. Ces deux composés fondent entre 1200°C et 1600°C et se mélangent au liquide métallique. A partir de 1600°C, UO₂, B₄C et le liquide métallique interagissent pour former le composé intermétallique B₄FeU. Cette formation s'accompagne d'une émission gazeuse, composée principalement de CO avec un peu de B₂O₂ et BO. Ce gaz s'enrichit légèrement en vapeurs d'éléments constitutifs de l'acier à partir de 2600°C.

Le composé B₄FeU commence à fondre vers 2000°C, se mélangeant ainsi au liquide métallique déjà présent. Le liquide, initialement riche en éléments d'acier et bore s'enrichit au-delà de 2000°C en élément uranium. Cette variation de composition de la phase liquide métallique peut être visualisée sur la Figure 4-8 en termes de fractions molaires et de fractions massiques. Sur cette figure, le nickel se trouve en très grande quantité entre 1000°C et 1400°C. Ceci est normal sachant que le fer et le chrome sont ségrégués au sein des composés définis solides FeB et Cr₂B.

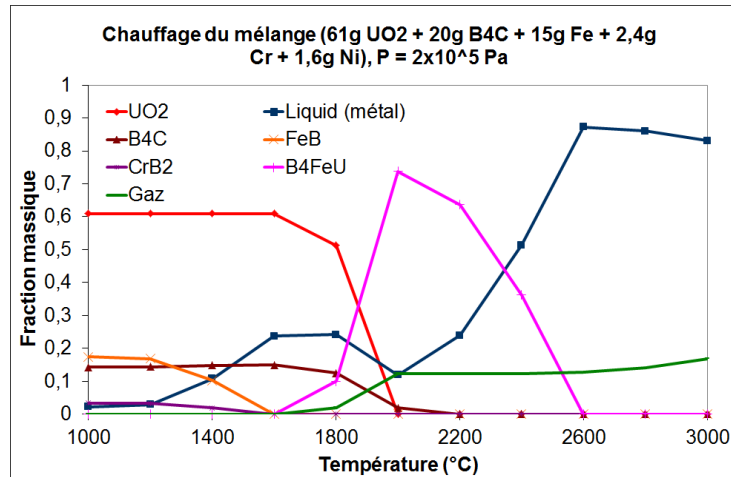


Figure 4-7: L'évolution des fractions massiques du système (20% m $B_{11}C_3$ – 61% m UO_2 – 15% m Fe – 2,4% m Cr – 1,6% m Ni) à l'équilibre, à $2 \cdot 10^5$ Pa, en fonction de la température du milieu

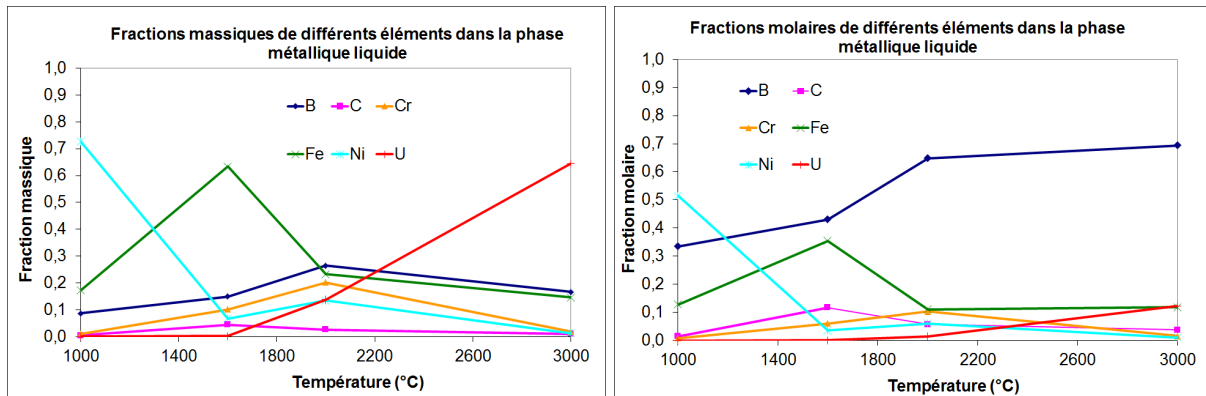


Figure 4-8: L'évolution des fractions massiques et molaires des différents éléments contenus dans la phase liquide métallique du système (20% m $B_{11}C_3$ – 61% m UO_2 – 15% m Fe – 2,4% m Cr – 1,6% m Ni) à l'équilibre, à $2 \cdot 10^5$ Pa, en fonction de la température du milieu

Le liquide métallique est présent dès le début des calculs (1000°C) car un eutectique entre une partie du carbure de bore et l'acier existe. Cette formation d'eutectique a été décrite précédemment dans le Chapitre 3, § 3.3.2.2. Lors de cette étude bibliographique, l'eutectique a été observée expérimentalement à 1250°C. Cette différence de température peut être expliquée par des raisons expérimentales (différence entre expérience et calculs à l'équilibre), les incertitudes de calcul et/ou par les différentes conditions du mélange. En effet, lors des calculs GEMINI2, l' UO_2 était présent en plus et le carbure de bore n'était pas sous forme de pastilles dans une gaine en acier. L'acier utilisé était également différent : il s'agissait d'acier inoxydable de type 314 dans l'étude présentée dans le Chapitre 3.

Concernant le composé FeB , la formation de celui-ci a été observée lors des études expérimentales sur l'interaction Acier – B_4C décrites dans le Chapitre 3. Sa présence ici est donc confirmée expérimentalement. D'après la *Figure 4-7*, la fraction de FeB solide diminue entre 1200°C et 1600°C, pendant que la fraction du liquide augmente. Sur le diagramme de phases Fe – B du Chapitre 3 (*Figure 3-13*), la fusion congruente du FeB a lieu à 1650°C. L'apparition d'une phase liquide à plus basse température lors des calculs GEMINI2 peut être expliquée par la présence de l'eutectique voisin entre FeB et B à 1500°C et/ou par le peritectoïde entre FeB et Fe_2B à 1389°C.

La fraction du composé CrB_2 solide diminue également entre 1200°C et 1600°C d'après GEMINI2, alors que d'après le diagramme de phases du Chapitre 3 (Figure 3-14) la fusion congruente de ce composé a lieu à 2000°C . Dans le système $\text{Cr} - \text{B}$, l'eutectique $\text{CrB}_2 - \text{B}$ est présent à température plus basse (1830°C), ainsi que le peritectoïde voisin $\text{CrB}_2 - \text{Cr}_3\text{B}_4$ (2070°C). Cependant ces points ne peuvent pas expliquer la diminution de la fraction du composé CrB_2 solide entre 1200°C et 1600°C car ils se forment à températures supérieures à 1600°C . Ainsi, d'autres composés ont dû influencer le comportement du CrB_2 dans le milieu, où un liquide métallique était déjà formé (contenant principalement, d'après la Figure 4-8, du nickel, du fer et du bore).

Aucune information n'a été trouvée dans la bibliographie sur le composé B_4FeU . On remarque qu'il s'agit d'un composé équivalent (même comportement) au composé B_4U dans le système $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C}$ sans acier.

- Fusion d'un assemblage avec un SAC

Dans le cas du scénario de fusion d'un seul assemblage avec un SAC (Figure 4-9), la quantité de bore est juste suffisante pour former le composé FeB . Une fois dissout, FeB se mélange avec le liquide métallique. L'interaction entre l'oxyde d'uranium et le liquide métallique à 1800°C permet de produire une faible quantité de B_4FeU (limitée par la faible quantité de bore restant). La formation de B_4FeU s'accompagne encore d'une émission gazeuse (CO avec un peu de BO et B_2O_2). La distribution gazeuse en fonction de la température est représentée sur la Figure 4-10. Ce gaz est à haute température enrichi en éléments constitutifs de l'acier. L'oxyde d'uranium étant largement en excès, il n'est pas entièrement réduit. On se retrouve à la fin avec une quantité importante d'oxyde fondu, et donc une coexistence de deux liquides non miscibles: un métallique et un oxyde. Comme dans le scénario précédent, le liquide métallique s'enrichit à haute température en élément uranium ($23\% \text{mol}$ à 3000°C contre $9\% \text{mol}$ à 2400°C). La Figure 4-11 représente l'évolution de la composition du liquide métallique en fonction de la température. Le liquide oxyde présente une composition quasi constante correspondant à de l' UO_2 fondu avec un peu de B_2O_3 (environ $8\% \text{mol}$). De même que pour le système $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C}$ sans acier, il faudra s'interroger sur la recriticité possible en cas de ségrégation physique des deux liquides.

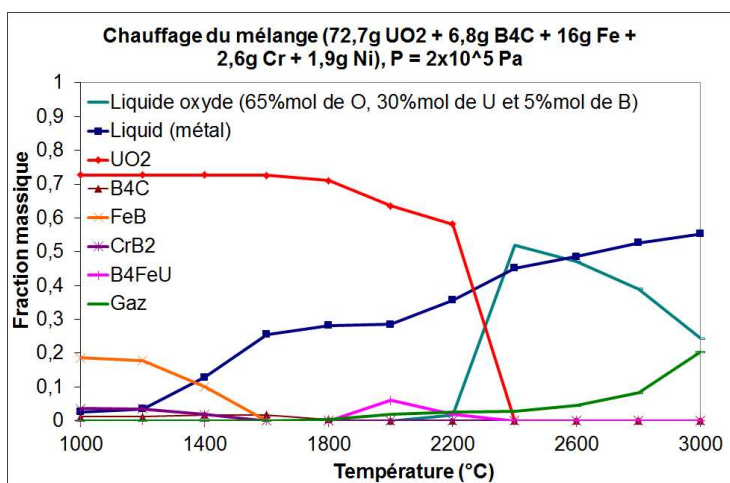


Figure 4-9: L'évolution des fractions massiques du système ($6,8\% \text{m B}_{11}\text{C}_3 - 72,7\% \text{m UO}_2 - 16\% \text{m Fe} - 2,6\% \text{m Cr} - 1,9\% \text{m Ni}$) à l'équilibre, à $2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, en fonction de la température du milieu

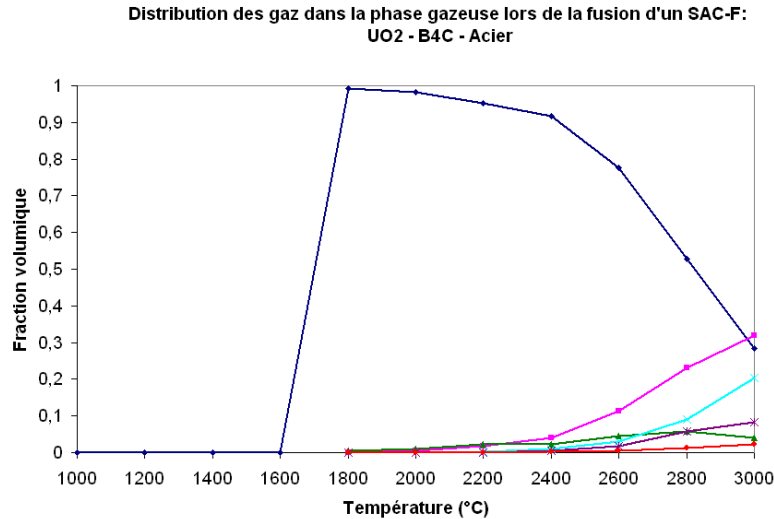


Figure 4-10: Distribution des gaz dans la phase gazeuse lors de la fusion d'un SAC avec acier (interaction 6,8%wt B₁₁C₃ – 72,7%wt UO₂ – 16%wt Fe – 2,6%wt Cr – 1,9%wt Ni)

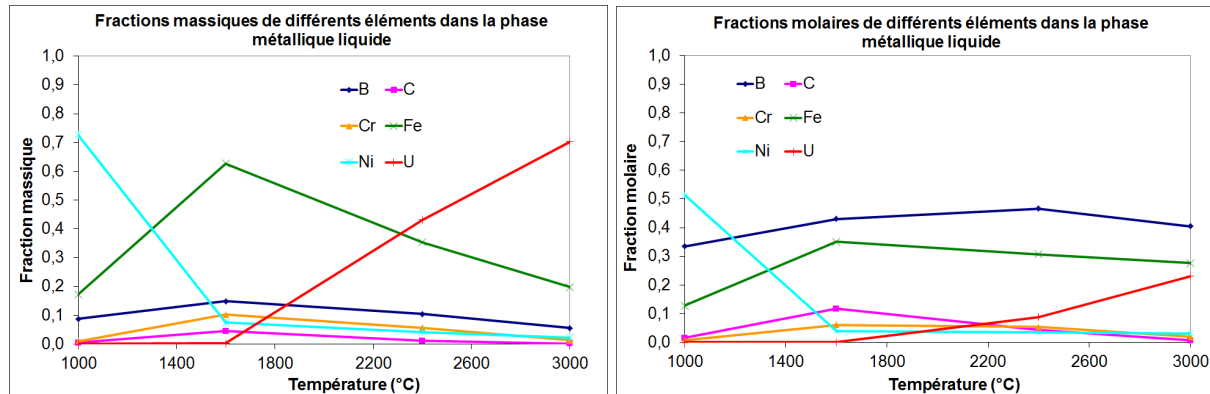


Figure 4-11: L'évolution des fractions massiques et molaires des différents éléments contenus dans la phase liquide métallique du système (6,8% B₁₁C₃ – 72,7% UO₂ – 16% Fe – 2,6% Cr – 1,9% Ni) à l'équilibre, à 2·10⁵ Pa, en fonction de la température du milieu

- Fusion de tout le cœur fissile

Le scénario de fusion de tout le cœur fissile est représenté sur la *Figure 4-12*.

La quantité de bore introduite est si faible que tout l'acier n'a pas été consommé pour former un eutectique avec le bore: l'acier solide est présent à 1000°C. Il y a ensuite coexistence entre le liquide métallique (contenant l'acier et le bore) et le dioxyde d'uranium solide jusqu'à 2600°C, où l'oxyde d'uranium commence sa fusion. A partir de ce point on se retrouve avec la coexistence de deux liquides non miscibles: de l'oxyde d'uranium fondu avec un peu de B₂O₃ (environ 5 %mol) et un liquide métallique légèrement enrichi en uranium à haute température (moins de 10 %mol d'U). La composition de la phase liquide métallique peut être visualisée sur la *Figure 4-13*. Le gaz produit à partir de 2800°C correspond surtout à des vapeurs d'acier, mais contient également à 3000°C du monoxyde de carbone et du monoxyde de bore.

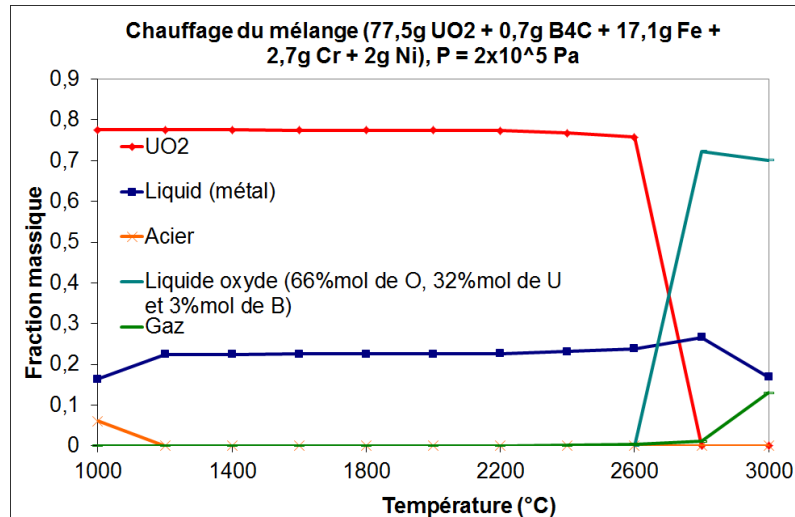


Figure 4-12: L'évolution des fractions massiques du système (0,7% B₁₁C₃ – 77,5% UO₂ – 17,1% Fe – 2,7% Cr – 2% Ni) à l'équilibre, à 2·10⁵ Pa, en fonction de la température du milieu

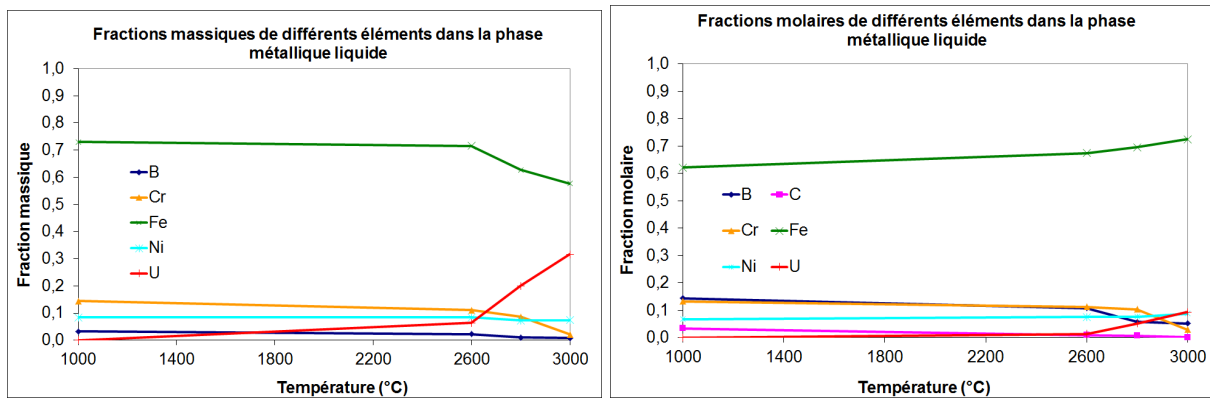
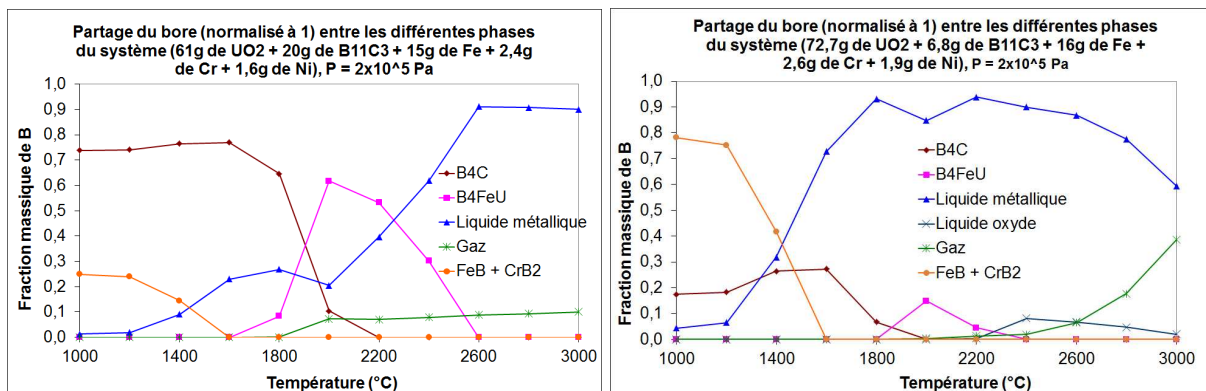


Figure 4-13: L'évolution des fractions massiques et molaires des différents éléments contenus dans la phase liquide métallique du système (0,7% B₁₁C₃ – 77,5% UO₂ – 17,1% Fe – 2,7% Cr – 2% Ni) à l'équilibre, à 2 bar, en fonction de la température du milieu

4.1.2.2.3 Distribution du bore entre les différentes phases formées

Comme dans le cas du système UO₂ – B₄C sans acier, il est intéressant de s'intéresser à la quantité de bore dans chaque phase formée pendant interaction UO₂ – B₄C – Acier car le bore est l'élément absorbant. Des fractions massiques de B dans le gaz, le métal solide ou liquide et l'oxyde liquide figurent sur la Figure 4-14.



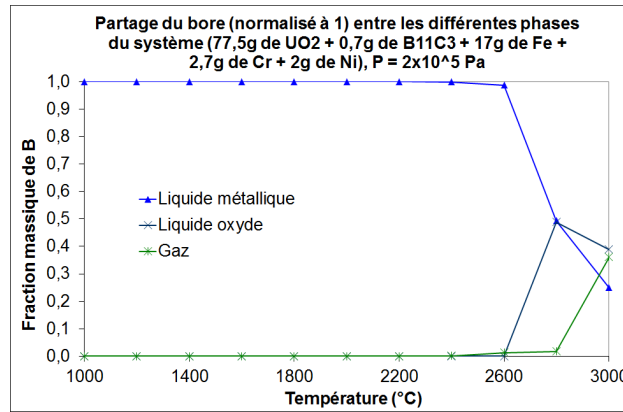


Figure 4-14: La distribution du bore entre les différentes phases formées au sein du système UO₂ – B₄C - Acier pour les différents scénarii d'accident grave, en fonction de la température

D'après cette figure, jusqu'à 40% de bore en masse peuvent être volatilisés à 3000°C et donc ne pas être disponibles pour absorber les neutrons. Cette fraction augmente avec la température.

Ensuite, les fractions de B dans les deux liquides sont comparables (même quantitativement) à ce qui a été vu dans le système UO₂ – B₄C sans acier. Une grosse partie du bore restant se trouve dans la phase métallique (60% de la quantité initiale de B lors du scénario de fusion d'un assemblage avec un SAC et 25% de la quantité initiale de B lors du scénario de fusion de tout le cœur, les deux valeurs étant données pour 3000°C). Il est donc vraisemblable que la phase oxyde qui contient une partie considérable de l'uranium (21% de la quantité initiale d'U lors du scénario de fusion d'un assemblage avec un SAC et 61% de la quantité initiale d'U lors du scénario de fusion de tout le cœur, les deux valeurs étant données pour 3000°C) ne contienne pas assez de bore pour garantir sa sous-criticité. On remarque que la distribution du bore entre les différentes phases à haute températures est sensiblement la même que sans l'acier.

L'aspect neutronique permettant de savoir si la sous-criticité est garantie au sein de ces mélanges sera traité dans le § 4.2.4.

4.1.2.3. Conclusion sur le système UO₂ – B₄C – Acier

L'étude GEMINI de l'interaction UO₂ – B₄C – Acier permet de conclure sur un certain nombre de points importants. Les conclusions générales sont les mêmes pour les deux systèmes UO₂ – B₄C et UO₂ – B₄C – Acier.

D'abord, une partie du bore se volatiliserait et s'échapperait du mélange UO₂ – B₄C (– Acier). Ensuite, le bore restant dans le système aurait tendance à se mélanger à une phase métallique/borure issue de la réduction de l'oxyde d'uranium. Le bore serait ainsi en partie ségrégué de la phase oxyde contenant l'uranium qui n'aurait pas réagi. L'effet de cette ségrégation sur la sous-criticité de la partie fissile sera traité dans le § 4.2.

Bien évidemment, tous ces calculs thermodynamiques sont à valider par des expériences.

Une solution pour assurer la sous-criticité du mélange serait d'augmenter la quantité initiale de carbure de bore dans le système. La quantité de carbure de bore nécessaire sera calculée dans le § 4.2.

Cependant, la quantité (en volume) de l'absorbant est limitée du fait du volume disponible en réacteur. Dans le cas de la disparition de la phase oxyde contenant de l'uranium à cause de la réaction totale entre la phase fissile oxyde et le carbure de bore (cas où le B_4C serait introduit en excès), le matériau sacrificiel oxyde dans le récupérateur de corium ne jouerait plus son rôle de diluant. Il servirait uniquement en tant que matériau réfractaire empêchant le percement du récupérateur.

Une autre solution consisterait à remplacer le carbure de bore dans les SAC par un oxyde absorbant miscible avec le combustible, par exemple par HfO_2 , Dy_2O_3 , Gd_2O_3 ou Eu_2O_3 . Dans ce cas là, l'existence de deux phases suivantes à haute température peut être prévue de façon qualitative:

- Une phase métallique contenant l'acier, le bore des barres de contrôle et un peu d'uranium issu de la réduction de l' UO_2 .
- Une phase oxyde contenant l'oxyde d'uranium et l'oxyde absorbant garantissant la sous-criticité de cette phase.

La quantité nécessaire de ces nouveaux absorbants, pour ne pas se retrouver à nouveau dans des conditions de criticité, est à évaluer par des calculs neutroniques.

4.1.3. Matériaux sacrificiels oxydes

Les matériaux sacrificiels oxydes ont été choisis dans le Chapitre 3 de sorte à être miscibles avec le combustible oxyde $(U, Pu)O_2$. Ainsi, les problèmes de démixtion rencontrés avec le carbure de bore ne devraient pas avoir lieu. Ce paragraphe 4.1.3. permettra de valider la miscibilité des matériaux oxydes présélectionnés par les calculs GEMINI2 utilisant la base de données Nuclea_08. Egalement, ces calculs serviront à vérifier et/ou à estimer les points caractéristiques des diagrammes des phases entre ces matériaux et l'oxyde d'uranium. L'oxyde de plutonium ne pourra pas être simulé du fait de l'absence de l'élément Pu dans la base de données Nuclea.

4.1.3.1. Interaction $UO_2 - Al_2O_3$

Les matériaux sacrificiels oxydes présélectionnés contiennent tous l'alumine Al_2O_3 . Ainsi, il est intéressant de renseigner ici la composition et la température de l'eutectique $UO_2 - Al_2O_3$ contenu dans la base de données Nuclea_08 (Annexe A4 – Figure A4-6). L'eutectique se forme à la composition massique 48% UO_2 + 52% Al_2O_3 et la température de l'eutectique est de 1930°C. Le diagramme des phases $UO_2 - Al_2O_3$ contenu dans la base de données Nuclea_08 ne fait pas apparaître la lacune de miscibilité mentionnée dans le Chapitre 3, § 3.2.4. En conséquence, cette lacune ne sera pas visible sur les résultats des calculs GEMINI2 avec UO_2 et Al_2O_3 . Ainsi, seules les expériences permettront de confirmer ou de réfuter l'existence de cette lacune de miscibilité.

4.1.3.2. Interaction entre l' UO_2 et le sacrificiel $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$ 4.1.3.2.1 *Calcul de l'eutectique dans le système ternaire $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$ à partir des diagrammes de phases binaires*

Concernant le système ternaire $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$, seuls les diagrammes de phases binaires $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Figure A4-6) et $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$ (Figure 3-3) ont été établis. Ces deux diagrammes sont simples, sans composés définis, avec à chaque fois un seul point eutectique. Dans les deux cas, en dessous de la température eutectique, un mélange homogène entre les deux oxydes considérés se forme. Le diagramme $\text{UO}_2 - \text{HfO}_2$ n'a pas été publié mais ressemble probablement à celui du mélange $\text{UO}_2 - \text{ZrO}_2$ (Figure A4-9). L'existence d'un seul point indifférent est donc très probable également au sein du système $\text{UO}_2 - \text{HfO}_2$. Ainsi, le système ternaire devrait être également simple, avec un seul point eutectique ternaire.

Afin d'approcher la composition de l'eutectique ternaire, on suppose les rapports des fractions massiques suivants constants, correspondant aux compositions eutectiques dans les deux systèmes binaires respectifs : $f_m(\text{Al}_2\text{O}_3)/f_m(\text{UO}_2) = 52/48 = 1,08$ et $f_m(\text{Al}_2\text{O}_3)/f_m(\text{HfO}_2) = 49/51 = 0,96$. Ainsi, l'eutectique ternaire peut être estimé en première approximation par les fractions massiques $f_m(\text{UO}_2) = 0,31$, $f_m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,34$ et $f_m(\text{HfO}_2) = 0,35$. Le calcul est plus détaillé en Annexe A9. Bien évidemment, cette composition est à vérifier à l'aide du logiciel GEMINI2 couplé à la base de données Nuclea_08, ainsi qu'expérimentalement.

4.1.3.2.2 *Vérification de la composition eutectique à l'aide du logiciel GEMINI2*

La base de données Nuclea_08 ne contenant pas l'élément hafnium, HfO_2 sera substitué mole à mole par ZrO_2 , fournissant une indication sur la composition de l'eutectique ternaire $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$. Cette substitution semble pertinente car HfO_2 et ZrO_2 ont la même structure cristalline et Hf^{4+} et Zr^{4+} ont des rayons ioniques quasi-identiques (respectivement $0,84 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ et $0,83 \cdot 10^{-10} \text{ m}$).

La possibilité de déterminer une composition eutectique (et non la température) en remplaçant HfO_2 mole à mole par ZrO_2 a été vérifiée avec le système binaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$. En effet, les diagrammes des phases $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ étant connus, la comparaison des compositions eutectiques a été possible.

D'après la Figure 3-3 du Chapitre 3, l'eutectique entre Al_2O_3 et HfO_2 se forme pour 67 %mol d' Al_2O_3 , soit 49 % en masse. En remplaçant mole à mole HfO_2 par ZrO_2 , on obtient la composition suivante : 67%mol $\text{Al}_2\text{O}_3 - 33\%$ mol ZrO_2 , soit 63% $\text{Al}_2\text{O}_3 - 37\%$ ZrO_2 en masse. D'après le diagramme des phases $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ contenu dans la base de données Nuclea_08 (Figure A4-7 de l'Annexe A4), l'eutectique se forme pour 42% ZrO_2 en masse, ce qui est proche des 37% calculés.

Connaissant la composition du point indifférent binaire $\text{UO}_2 - \text{ZrO}_2$, et après avoir vérifié dans GEMINI2 la possibilité de remplacer mole à mole HfO_2 par ZrO_2 , il est également possible d'estimer la composition massique du point indifférent $\text{UO}_2 - \text{HfO}_2$. Le point indifférent $\text{UO}_2 - \text{ZrO}_2$ se formant pour 40%mol d' UO_2 , celui du

système $\text{UO}_2 - \text{HfO}_2$ se situe probablement aussi à 40%mol d' UO_2 , soit 46% d' UO_2 en masse.

Lorsqu'on remplace dans GEMINI2 mole à mole HfO_2 par ZrO_2 dans le système ternaire 19%mol $\text{UO}_2 - 54\%\text{mol Al}_2\text{O}_3 - 27\%\text{mol HfO}_2$, on obtient les graphes représentés sur la Figure 4-15. En pourcentages massiques, cela correspond au système 35% $\text{UO}_2 - 41\%\text{Al}_2\text{O}_3 - 24\%\text{ZrO}_2$.

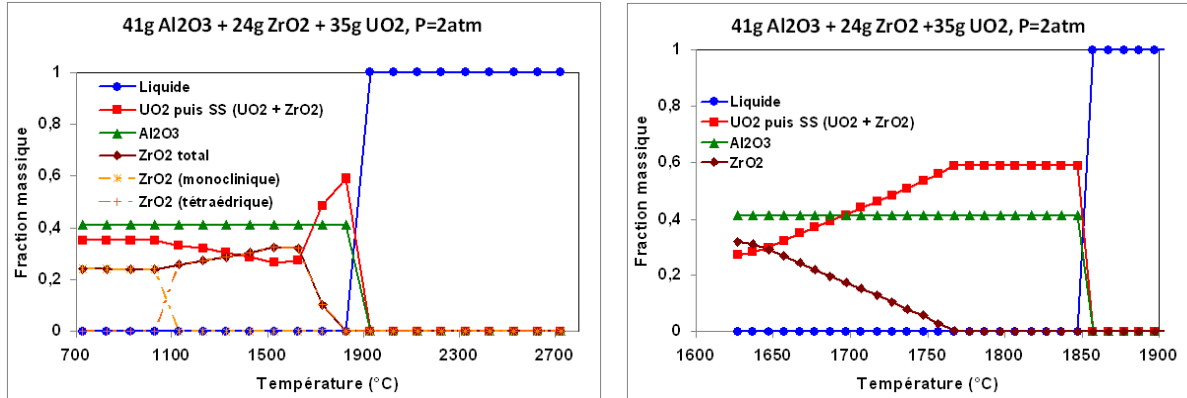


Figure 4-15 : L'évolution des fractions massiques du système (35% $\text{UO}_2 + 41\%\text{Al}_2\text{O}_3 + 24\%\text{ZrO}_2$) à l'équilibre, à $2 \cdot 10^5$ Pa, en fonction de la température du milieu (a) pas de température = 100°C, (b) pas de température = 10°C

UO_2 s'enrichit en ZrO_2 à partir de 1647°C en formant une solution solide. C'est pour cela que la fraction massique de ZrO_2 diminue sur la Figure 4-15. Ensuite, cette solution solide fond en même temps que l'alumine à partir de 1847°C. La fusion dans le faible intervalle de température signifie, que le mélange est à la composition eutectique. Ainsi, les proportions calculées dans le paragraphe 4.1.3.2.1. semblent être confirmées. Néanmoins, une vérification expérimentale est nécessaire.

4.1.3.3. Interaction entre l' UO_2 et le sacrificiel $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$

4.1.3.3.1 Calcul théorique de l'eutectique dans le système ternaire $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$

Pour le système $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ les trois diagrammes binaires correspondants ont été trouvés dans la bibliographie. Il a été vu dans le Chapitre 3 que le système relatif au matériau sacrificiel $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ est bien plus complexe que le système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$, avec l'existence de plusieurs composés définis. Ainsi, l'existence d'un seul eutectique ternaire $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ est peu vraisemblable. L'étude du diagramme de phases $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ indique qu'il serait intéressant que le matériau sacrificiel $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ ait la composition de l'eutectique $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{Al}_2\text{O}_3$ à 75%mol d' Al_2O_3 dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$, soit 47% en masse. Ainsi, dans la première estimation de l'eutectique ternaire, s'il existe, le rapport des fractions massiques $f_m(\text{Al}_2\text{O}_3)/f_m(\text{Eu}_2\text{O}_3)$ sera considéré comme constant, et égal à $47/53 = 0,89$.

L'eutectique $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ayant été vérifié avec GEMINI2, le rapport massique $f_m(\text{Al}_2\text{O}_3)/f_m(\text{UO}_2) = 49/51 = 0,96$ sera également considéré pour cette première approximation. L'eutectique ternaire peut être estimé (Annexe A9) par les fractions massiques $f_m(\text{UO}_2) = 0,30$, $f_m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,334$ et $f_m(\text{Eu}_2\text{O}_3) = 0,37$.

Il est probable, vu la complexité du système binaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ que cette composition calculée ne conduise pas à la composition eutectique exacte du système ternaire. Ce calcul ne donne qu'une première estimation, un point de départ pour la réalisation des expériences, décrites dans le Chapitre 6.

4.1.3.3.2 Simulation de la composition eutectique dans la base de données Nuclea_08

De même que pour le hafnium, un élément proche de l'euporium a été recherché dans la base de données Nuclea_08. Le lanthane a été considéré car il s'agit de la seule terre rare contenue dans la base. Ce remplacement a été motivé par l'étude réalisée avec Nuclea des produits de fission de la famille des lanthanides [4.6] où la simulation de l'euporium par le lanthane a été recommandée. Comme l'oxyde d'euporium Eu_2O_3 (Chapitre 3, § 3.2.5.2), La_2O_3 a été étudié par P. Wu et al. [4.7] en association avec Al_2O_3 . Les composés définis LaAlO_3 et $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ existent. Par contre le composé $\text{La}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, l'équivalent du composé $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, n'a pas été mis en évidence.

Les deux diagrammes de phases $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ et $\text{UO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ font partie de la base de données NUCLEA_08 (Figures A4-8 et A4-10). Cependant d'après les critères de fiabilité correspondants, ces diagrammes sont considérés comme perfectibles, c'est-à-dire que certains domaines nécessitent plus de données expérimentales. L'eutectique souhaité se forme pour 73%mol d' Al_2O_3 dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$. Ici, l'euporium pourrait être remplacé par le lanthane car cet eutectique correspond assez bien à celui du système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ formé pour 75%mol d' Al_2O_3 . Par contre pour le système $\text{UO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ la correspondance est moins évidente. En effet, l'eutectique $\text{UO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ a été observé par L. N. Grossman et al. (Figure A2-4) entre 78,2 et 86 %mol d' $\text{EuO}_{1,5}$, alors que le diagramme de phases de la base de données Nuclea_08 donne l'eutectique $\text{UO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ pour 94%mol de $\text{LaO}_{1,5}$.

Les oxydes Eu_2O_3 et La_2O_3 n'ont pas la même structure cristalline : le réseau cristallin d' Eu_2O_3 est cubique centré, alors que celui de La_2O_3 est hexagonal. De plus les rayons ioniques des ions Eu^{3+} et La^{3+} sont différents, égaux respectivement à 0,950 Å et 1,062 Å. On s'attendait donc au fait que la substitution par l'oxyde de lanthane ne soit pas possible.

A partir de ces différentes observations, le système ternaire $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ ne peut pas être simulé en remplaçant mole à mole Eu_2O_3 par La_2O_3 . Les premières expériences présentées dans le Chapitre 6 seront faites avec la composition calculée au paragraphe 4.1.3.3.1.

4.2. Considérations neutroniques

On s'intéresse ici à la neutronique car celle-ci peut être utilisée pour traiter les accidents graves nucléaires, pour l'étude de sûreté du cœur du réacteur. En effet, il est possible de simuler l'accident grave, ainsi que l'évolution du comportement du cœur sans ou avec l'intervention des systèmes de contrôle de réactivité. L'étude de la manière d'éviter la recriticité dans le cas de fusion du cœur d'un réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium du point de vue neutronique a été réalisée

dans le cadre de la thèse de doctorat de Sandra Poumerouly (Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, effectuée sous contrat CEA) [4.8].

Cette étude étant complémentaire aux études physico-chimiques et thermodynamiques présentées dans ce mémoire.

4.2.1. La notion de réactivité

La neutronique des réacteurs nucléaires s'intéresse au cheminement des neutrons dans les réacteurs et aux réactions nucléaires induites par chocs des neutrons sur les noyaux. Ces réactions sont à l'origine de la production de l'énergie. Une réaction nucléaire produit instantanément (en 10^{-7} s) des neutrons prompts et des produits de fission. Ces produits de fissions émettent quelques secondes après la réaction des neutrons retardés. Les réacteurs nucléaires sont pilotés en faisant varier la fraction de ces neutrons retardés, appelée β effectif, en faisant descendre ou monter les barres de contrôle au niveau du cœur.

Afin de comprendre les notions de neutronique décrites par la suite, les grandeurs suivantes doivent être définies :

- Le coefficient de multiplication effectif k_{eff}

Le coefficient multiplicatif k_{eff} traduit le bilan neutronique entre les productions de neutrons par fission et les pertes par absorption et par fuite. Si k_{eff} est supérieur, égal ou inférieur à 1, le système est dit sur-critique, critique ou sous-critique. L'expression de k_{eff} est donnée par la formule suivante :

$$k_{\text{eff}} = \frac{\text{Taux de production de neutrons par fission}}{\text{Taux d'absorption} + \text{Fuites}} = \frac{\text{Taux de production de neutrons par fission}}{\text{Taux de capture} + \text{Taux de fission} + \text{Fuites}}$$

- La réactivité

La réactivité permet de caractériser les écarts par rapport à une situation critique donnée. Elle est exprimée en fonction du k_{eff} selon l'équation suivante :

$$\text{Réactivité} = \frac{k_{\text{eff}} - 1}{k_{\text{eff}}}. \text{ Sa valeur étant très petite, elle est généralement exprimée en cent}$$

millièmes (unité: le pcm) : il s'agit de réactivité absolue. Dans un réacteur, la réactivité est nulle lorsqu'il est critique, positive s'il est sur-critique et négative s'il est sous-critique. Les neutrons retardés jouant un rôle important dans le contrôle d'un réacteur, on peut exprimer la réactivité en fonction de la fraction effective des neutrons retardés, β effectif. Il s'agit alors d'une réactivité relative, exprimée en *dollars*, prenant en compte sa variation. Un réacteur ne sera pas prompt critique tant que sa réactivité sera inférieure à 1 \$ (en dessous de 1 \$, une excursion du réacteur ne peut pas avoir lieu).

4.2.2. Criticité du cœur en cas d'accident hypothétique de fusion du cœur

Comme décrit dans le Chapitre 1, § 1.3.2., le risque de recriticité au cours d'un accident hypothétique de fusion du cœur est un phénomène essentiel qui oriente toutes les études de sûreté des réacteurs RNR-Na de génération IV.

La recriticité dans le récupérateur d'un réacteur rapide refroidi au sodium a été étudiée, il y a 25 ans, par Pena et al. dans le cadre du projet du réacteur allemand SNR-300 [4.9]. Les simulations ont montré qu'une sphère de 222 kg de combustible mixte oxyde entouré par de l' UO_2 appauvri, correspondant à 5% de la masse totale du cœur SNR-300, devient critique. Lorsqu'ils ont considéré une sphère de combustible entourée de sodium, cette dernière devenait critique lorsque sa masse atteignait 394 kg, ce qui correspond à 9% de la masse totale du cœur SNR-300.

Rao et al. ont analysé plus récemment le potentiel du combustible du réacteur indien PFBR à redevenir critique [4.10]. Leurs résultats ont montré qu'une sphère nue, correspondant à 18 sous-assemblages fondus, peut devenir critique.

Dans l'hypothèse conservatrice de la fusion de tout le cœur, on doit récupérer des dizaines de tonnes de combustible $(\text{U,Pu})\text{O}_2$. Ainsi, en tenant compte des résultats de Pena et al. et de Rao et al., le combustible fondu du futur RNR-Na pourrait devenir critique.

S. Poumerouly a réalisé des calculs de criticité en modélisant le cœur écroulé complètement, représentée sur la *Figure 4-16*, à savoir le combustible compacté, les structures en acier stratifiées au-dessus du combustible et le reste du cœur comblé par du vide. Ces calculs ont été effectués à l'aide du logiciel ERANOS, développé par le CEA [4.11].

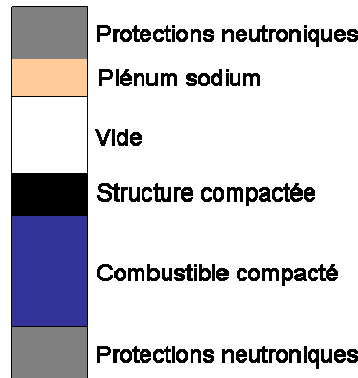


Figure 4-16 : Modélisation d'un cœur de type RNR-Na après son écroulement utilisée pour les calculs neutroniques avec ERANOS

L'insertion de réactivité induite par l'écroulement complet des cœurs EFR (cœur étudié dans le cadre du projet EFR - European Fast Reactor), SFR v0 (première version du cœur RNR-Na de génération IV) et SFR v2b (version avancée du cœur RNR-Na de génération IV) [4.4 et Annexe A9] sont les suivantes :

- SFRv0 : 30 \$
- SFRv2b : 34 \$
- EFR : 38 \$

Ces valeurs de réactivités insérées, calculées dans le cas de l'écroulement total des cœurs de type RNR-Na, sont largement supérieures à 1 \$. Il est ainsi évident que sans des dispositifs de mitigation, le cœur d'un RNR-Na de génération IV peut devenir critique dans le cas d'un accident hypothétique de fusion du cœur. Dans les deux paragraphes suivants, l'effet des matériaux sacrificiels sur la neutronique est présenté.

4.2.3. Effet des matériaux absorbants sur la criticité

4.2.3.1. Classement des matériaux absorbants

Un certain nombre de matériaux susceptibles d'être utilisés en tant que matériaux absorbants au niveau du cœur du réacteur pour la mitigation du risque de criticité a été étudié par S. Poumerouly [4.8, 4.12]. Le but de cette étude était d'effectuer un classement de ces matériaux absorbants afin de choisir les matériaux les mieux adaptés du point de vue neutronique pour diminuer la réactivité en cas de fusion et démixtion du cœur.

Pour chaque matériau considéré du *Tableau 4-3*, l'insertion de réactivité en cas d'écroulement total du cœur SFRv0 a été calculée, toujours à l'aide du code ERANOS. La configuration du cœur écroulé a été considérée la même que celle représentée sur la *Figure 4-16*, en supposant un mélange homogène 80% combustible – 20% absorbant (en volume).

Matériau	Réactivité insérée
B ₄ C (90 % de ¹⁰ B)	-220 \$
B ₄ C naturel	-83 \$
Eu ₂ O ₃	-82 \$
HfO ₂	-25 \$
Gd ₂ O ₃	-25 \$
UO ₂ appauvri	+2 \$
La ₂ O ₃	+10 \$
Y ₂ O ₃	+11 \$
CeO ₂	+12 \$
Sans ajout de matériaux	+30 \$

Tableau 4-3 : Insertion de réactivité en cas d'écroulement total du cœur SFRv0 avec 20% d'absorbant en volume dans le combustible. Le classement a été fait dans l'ordre d'efficacité d'absorbant, le matériau le plus efficace étant le B₄C enrichi à 90% en ¹⁰B.

D'après le *Tableau 4-3*, le carbure de bore B₄C enrichi à 90% en isotope ¹⁰B est le meilleur absorbant car il permet d'introduire une anti-réactivité de -220 \$ pour 20% d'absorbant en volume. Le B₄C naturel, enrichi à 19,8% en ¹⁰B, est classé en deuxième avec une insertion d'anti-réactivité de -83 \$ pour 20 % d'absorbant en volume. Cependant, ces calculs ont été effectués avec l'hypothèse d'un mélange homogène combustible – absorbant. Or il a été vu dans le § 4.1 que le carbure de bore et le combustible oxyde sont en partie immiscibles (sous réserve de vérification expérimentale – cf Chapitre 6), ce qui pourra diminuer l'efficacité d'absorption de ce matériau.

Parmi les matériaux absorbants miscibles avec le combustible oxyde, l'oxyde d'euporium Eu₂O₃ permet une insertion d'anti-réactivité équivalente au carbure de bore naturel. Il s'agit donc d'un excellent absorbant. Les oxydes HfO₂ et Gd₂O₃ sont classés juste en dessous de l'oxyde d'euporium, avec une insertion d'anti-réactivité de -25 \$ pour 20% d'absorbant en volume. Les autres matériaux sont beaucoup moins efficaces du point de vue neutronique. A hauteur de 20% en volume, ils ne permettent pas de diminuer suffisamment la réactivité dans le cœur par absorption neutronique.

4.2.3.2. Quantité d'absorbants nécessaire pour garantir la sous-criticité dans le cœur du RNR-Na

Le classement précédent des absorbants a permis de sélectionner l'oxyde Eu_2O_3 , miscible avec le combustible oxyde. S. Poumerouly [4.8] a tracé la fraction volumique d' Eu_2O_3 nécessaire au mélange homogène combustible - absorbant (Figure 4-17) pour éviter la recriticité, en fonction de l'enrichissement du cœur.

Lorsque l'enrichissement du cœur augmente, la quantité d'absorbant nécessaire devient plus importante. Le cœur SFRv2b étant enrichi à 15,8 %vol en Pu, le mélange homogène combustible – absorbant doit contenir 6,5 %vol d' Eu_2O_3 , ce qui correspond à 0,5 m³ ou 4 t du matériau. La stratification de l'acier au-dessus du bain contenant le combustible a été toujours supposée dans ce calcul.

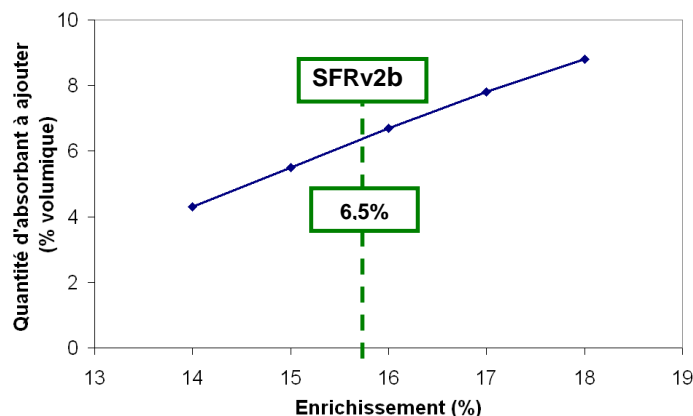


Figure 4-17 : Quantité d' Eu_2O_3 à ajouter (en % volumique) pour éviter la recriticité d'un mélange homogène combustible – absorbant en fonction de l'enrichissement du cœur. Le cœur SFRv2b étant enrichi à 15,8%, la quantité d' Eu_2O_3 à ajouter est de 6,5%vol.

Si l'on considère un mélange homogène entre le carbure de bore et le combustible oxyde (à vérifier expérimentalement), il faudrait pour le cœur SFRv2b 6,8%vol de B_4C naturel (0,5 m³ ou 1,3 t) et 2,1%vol de B_4C enrichi à 90% en ^{10}B (0,2 m³ ou 0,5 t). Or si les calculs du paragraphe 4.1 se confirmaient (volatilisation d'une partie du bore et immiscibilité des phases restantes à l'état liquide), les quantités de B_4C à introduire dans le cœur du réacteur devraient être plus importantes.

Il a été vu dans le paragraphe 4.1.2.1. que 24 barres de contrôle contenant 21,5 kg de B_4C naturel chacune et 13 dispositifs de mitigation passifs contenant 17,8 kg de B_4C enrichi en isotope ^{10}B seraient présentes dans le cœur du réacteur. Dans l'objectif d'une démonstration robuste de sûreté le cas le plus défavorable peut être considéré : il s'agirait de la chute des dispositifs passifs, sans la chute des dispositifs actifs (barres de contrôle). Dans ce cas, $13 \times 17,8 = 231$ kg de B_4C enrichi en ^{10}B seraient introduit dans le cœur. Ainsi, même si le mélange combustible – B_4C était homogène, la quantité d'absorbant introduit serait insuffisante en configuration stratifiée ($231 \text{ kg} < 500 \text{ kg}$ calculés par S. Poumerouly).

Pour les autres matériaux moins efficaces, il en faudrait bien évidemment une quantité (en volume) plus importante pour obtenir le même résultat. Par exemple, si UO_2 est utilisé dans les couvertures fertiles du cœur, il faudrait mélanger le combustible avec de l' UO_2 appauvri représentant 32 %vol (toujours si on suppose un mélange homogène avec le combustible oxyde en cas de l'accident ULOF), soit 3,5 m³ ou 38 t.

4.2.3.3. Matériaux sacrificiels dans le récupérateur

Il a été évoqué dans le Chapitre 3 que l' UO_2 peut être envisagé en tant que matériau réfractaire pour le récupérateur de corium. Les calculs ERANOS présentés plus haut ont été effectués par S. Poumerouly dans la configuration du cœur présenté sur la *Figure 4-15* et en considérant la présence de nombreux réflecteurs autour du cœur permettant de renvoyer les neutrons de fuite vers le cœur. Cette configuration semble plus désavantageuse que la géométrie du récupérateur, légèrement différente et ne contenant pas les réflecteurs. Ainsi, la quantité de $3,5 \text{ m}^3$ d' UO_2 , nécessaire pour maintenir sous-critique le mélange homogène UO_2 – combustible, peut être considérée comme une valeur enveloppe.

Si l'alumine Al_2O_3 était disposée dans le récupérateur en tant que matériau absorbant, il en faudrait au maximum 49 %vol dans le mélange homogène, soit 7 m^3 , pour éviter la recriticité par absorption neutronique et la dilution. Cette valeur très importante confirme bien que l'alumine n'est pas un absorbant. Elle a été présélectionnée dans le Chapitre 3 en tant que diluant.

4.2.4. Calculs neutronique en lien avec les calculs thermodynamiques

Dans le paragraphe précédent 4.1. relatif aux calculs thermodynamiques, l'interaction UO_2 – B_4C (– Acier) a été étudiée. La volatilisation d'une partie de l'élément bore a été mise en évidence, ainsi que l'existence à l'état liquide de deux phases non miscibles : une borure/ métallique (issue de la réduction d' UO_2 par le B_4C) et une oxyde (UO_2 en excès non réduit avec un peu de B_2O_3). L'interrogation porte sur la quantité de bore dans chacune de ces deux phases : cette quantité est-elle suffisante pour garantir la sous-criticité ? Pour répondre à cette question, le rapport massique $\%(B)/\%(U)$ est calculé.

4.2.4.1. Interaction UO_2 – B_4C

Afin de savoir si la sous-criticité est garantie au sein de la phase oxyde et au sein de la phase borure après l'interaction dans le système UO_2 – B_4C , il faut s'intéresser à la quantité de l'élément bore par rapport à l'élément uranium à l'intérieur de chacune de ces phases. Dans le paragraphe 4.2.3. ont été données les quantités critiques de B_4C naturel et de B_4C enrichi à 90 % du ^{10}B , nécessaires pour éviter la recriticité au sein du mélange homogène UO_2 – B_4C , avec la stratification de l'acier au-dessus : il s'agit respectivement de 1,3 t et de 0,5 t. Les rapports massiques $\%(B)/\%(U)$ correspondants sont respectivement 0,014 et 0,006. Ceci signifie que dans le cas où seulement le B_4C enrichi serait utilisé dans les barres de contrôle automatiques et les systèmes passifs, il faudrait que le rapport massique $\%(B)/\%(U)$ soit supérieur à 0,006 (cas le plus favorable) dans le mélange homogène UO_2 – B_4C .

Le *Tableau 4-4* regroupe les rapports massiques $\%(B)/\%(U)$ déterminés à partir des calculs GEMINI2 dans le cas où le mélange UO_2 – B_4C serait homogène (valeur seulement indicative car les calculs GEMINI2 indiquaient la séparation des phases) et pour chacune des phases liquides (borure et oxyde) à 3000°C .

Scénario	Pression	Rapport massique $\%(B)/\%(U)$		
		Si mélange homogène	Borure liquide à 3000°C	Oxyde liquide à 3000°C
99g UO_2 + 1g $B_{11}C_3$	2 bar	0,009	0,083	0,005
91,5g UO_2 + 8,5g $B_{11}C_3$	2 bar	0,081	0,094	0,006
80g UO_2 + 20g $B_{11}C_3$	2 bar	0,218	0,179	/

Tableau 4-4 : Rapports massiques $\%(U)/\%(B)$ pour les phases métallique et oxyde à 3000°C du système $UO_2 - B_4C$ relatifs aux différents scénarii d'accident grave

On remarque que si le mélange $UO_2 - B_4C$ était homogène à 3000°C, la quantité de bore dans le mélange serait suffisante pour les trois scénarios étudiés dans le cas de l'utilisation du B_4C enrichi car supérieure à la valeur de 0,006. Ceci ne serait pas le cas pour le scénario de fusion de tout le cœur (cas 99 g UO_2 + 1 g $B_{11}C_3$) si seulement le B_4C naturel était utilisé car $0,009 < 0,014$.

Or selon les calculs GEMINI2, une séparation des phases aurait lieu à 3000°C. Dans ce cas, la phase borure ne deviendrait jamais critique, même lors de l'utilisation du B_4C naturel, car le rapport massique $\%(B)/\%(U)$ est supérieur à 0,014 pour les trois scénarios considérés.

Par contre dans la phase oxyde, ce rapport est beaucoup plus faible. C'est dans cette phase que la non criticité peut être remise en question. En effet, le rapport massique $\%(B)/\%(U)$ est de 0,005 pour le scénario de fusion de tout le cœur (cas 99 g UO_2 + 1 g $B_{11}C_3$), ce qui est inférieur à 0,006 nécessaire pour garantir la sous-criticité dans le cas de l'utilisation du B_4C enrichi. Lors du scénario de fusion d'un assemblage avec un système d'arrêt complémentaire passif (cas 91,5 g UO_2 + 8,5 g $B_{11}C_3$), la valeur limite de 0,006 est juste atteinte. Néanmoins, la présence de bore dans la phase borure située au-dessus ou en dessous du liquide contenant l' UO_2 pourrait avoir un effet favorable.

D'après ces résultats on peut conclure qu'il faudrait introduire au minimum 8,5% en masse de carbure de bore enrichi dans le système $UO_2 - B_4C$ pour assurer la sous-criticité dans le cas de la fusion totale et du mélange parfait des constituants du cœur du réacteur. Des calculs GEMINI2 supplémentaires ont été réalisés pour estimer la quantité de B_4C naturel à introduire pour atteindre le rapport massique $\%(B)/\%(U)$ de 0,014 nécessaire pour garantir la sous-criticité : cette quantité serait de 12% en masse dans le système $UO_2 - B_4C$. Le *Tableau 4-5* regroupe les quantités nécessaires de carbure de bore à introduire dans le réacteur dans le cas du mélange homogène et dans le cas de la ségrégation des phases.

	B_4C naturel		B_4C enrichi à 90% en ^{10}B	
	Masse (t)	% massique	Masse (t)	% massique
Non criticité si mélange $B_4C - UO_2$ homogène	1,3	1,5	0,5	0,6
Non criticité si volatilisation et ségrégation du bore	11,9	12	8,1	8,5

Tableau 4-5: Tableau regroupant les quantités nécessaires de carbure de bore à introduire dans le réacteur pour éviter la recriticité en cas d'un hypothétique accident de fusion du cœur, pour le mélange homogène et dans le cas de la ségrégation des phases.

Une masse de 8,1 t de B_4C enrichi représentant $3,4 \text{ m}^3$ paraît beaucoup trop importante pour le cœur RNR-Na. Si Eu_2O_3 était utilisé à la place de B_4C , celui-ci ne

représenterait que 4 t, soit $0,5 \text{ m}^3$. Une étude plus poussée sera nécessaire à plus long terme sur ce sujet avec la collaboration des équipes de neutroniciens du CEA.

4.2.4.2. Interaction $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C} - \text{Acier}$

Lors des calculs de S. Poumerouly, un mélange homogène $\text{B}_4\text{C} - \text{UO}_2$ a été considéré. L'acier n'était pas pris en compte dans le mélange car supposé se stratifier au-dessus. Ainsi, les quantités limites du rapport massique $\%(B)/\%(U)$ n'ont pas pu être déterminées pour le mélange $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C} - \text{Acier}$.

Néanmoins, le calcul des rapports massiques $\%(B)/\%(U)$ a été effectué à partir des calculs GEMINI2 pour les différents scénarios de fusion du cœur. Ces rapports figurent dans le *Tableau 4-6*. En effet, en absence des valeurs limites neutroniques il est au moins intéressant de comparer les rapports massiques $\%(B)/\%(U)$ dans les deux phases (métallique et oxyde) aux valeurs relatives aux quantités initialement introduites (colonne mélange homogène).

On remarque que dans le cas des scénarios de fusion de tout le cœur ($77,5 \text{ g UO}_2 + 0,7 \text{ g B}_{11}\text{C}_3 + \text{Acier}$) et de fusion d'un assemblage avec un système d'arrêt complémentaire ($72,7 \text{ g UO}_2 + 6,8 \text{ g B}_{11}\text{C}_3 + \text{Acier}$), la quantité de bore dans la phase oxyde est inférieure à la quantité de bore introduite initialement dans le cas du scénario de fusion généralisée du cœur. Cette dernière valeur du rapport massique $\%(B)/\%(U) = 0,008$ pourrait être assimilée à la quantité de référence supposée garantir la sous-criticité. Ainsi, il est possible que la sous-criticité ne soit pas garantie au sein de la phase oxyde. Par contre, les rapports massiques $\%(B)/\%(U)$ des phases métalliques pour les trois scénarios sont bien supérieurs à 0,008 : à priori la sous-criticité serait garantie au sein de la phase métallique.

Scénario	Pression	Rapport massique $\%(B)/\%(U)$		
		Si mélange homogène	Métal liquide à 3000°C	Oxyde liquide à 3000°C
$77,5\text{g UO}_2 + 0,7\text{g B}_{11}\text{C}_3 + \text{Acier}$	2 bar	0,008	0,025	0,003
$72,7 \text{ UO}_2 + 6,8\text{g B}_{11}\text{C}_3 + \text{Acier}$	2 bar	0,081	0,080	0,005
$61\text{g UO}_2 + 20\text{g B}_{11}\text{C}_3 + \text{Acier}$	2 bar	0,285	0,257	/

Tableau 4-6 : Rapports massiques $\%(B)/\%(U)$ pour les phases métallique et oxyde à 3000°C du système $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C} - \text{Acier}$ relatifs aux différents scénarii d'accident grave

4.3. Prédictions thermiques : calculs de flux dans un bain oxyde infini sans et avec un matériau diluant

Après les considérations thermodynamiques et neutroniques, ce paragraphe s'intéresse au comportement thermique du combustible au sein du récupérateur, avec et sans la présence de matériaux sacrificiels.

L'objectif de cette étude est de proposer une première modélisation de la distribution des flux thermiques dans le corium au sein du récupérateur. Connaître cette distribution des flux est très important pour le dimensionnement de ce dernier. En

effet, le chargement thermique imposé par le corium conditionne la tenue des structures du récupérateur.

La nomenclature suivante sera utilisée :

- c : chaleur massique ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$)
- H : hauteur du bain (m)
- g : accélération de la pesanteur ($\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$), $g = 10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$
- h : coefficient de transfert thermique ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{°C}^{-1}$)
- L : longueur du bain (m)
- Q : puissance volumique du bain ($\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$)
- Q_0 : puissance volumique du combustible ($\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$)
- T : température (°C)
- α : diffusivité thermique ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
- β : coefficient de dilatation volumique (°C^{-1})
- λ : conductivité thermique ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$)
- ν : viscosité cinématique ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
- ρ : masse volumique ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
- Φ : densité de flux thermique ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)
- Indices :
 - o comb : combustible
 - o eb : ébullition
 - o f : fusion
 - o inf : inférieur
 - o lat : latéral
 - o liq : liquidus
 - o sup : supérieur
- Nombres adimensionnés :
 - o Nu : nombre de Nusselt
$$\text{Nu} = \frac{h \cdot H}{\lambda}$$
 - o Ra_E : nombre de Rayleigh externe
$$\text{Ra}_E = \frac{g\beta H^3 (T_{\text{sup}} - T_{\text{inf}})}{\alpha \nu}$$
 - o Ra_{IKG} : nombre de Rayleigh interne, défini pour la corrélation de Kulacki et Goldstein
$$\text{Ra}_{\text{IKG}} = \frac{g\beta QH^5}{64\alpha \nu \lambda}$$
 - o η : fraction de chaleur générée transférée vers le bas
$$\eta = \frac{h_{\text{inf}}}{h_{\text{inf}} + h_{\text{sup}}}$$
, η est obtenu par la résolution de l'équation (3)
 - o Ra_{IF} : nombre de Rayleigh interne, corrélation de Fieg
$$\text{Ra}_{\text{IF}} = \frac{\rho c g \beta Q H^5}{\lambda^2 \nu}$$

4.3.1. Description du modèle utilisé

L'objectif visé pour le récupérateur du corium pour les réacteurs RNR-Na est de recueillir le corium dans le cas hypothétique de fusion du cœur du réacteur et de le stabiliser du point de vue thermique et neutronique. La configuration visée est celle d'un bain bien étalé sur l'ensemble de la surface du récupérateur. Ce dernier doit être conçu pour résister à ce bain en tenant compte de la puissance volumique et des températures différentes en haut et en bas du bain. Cette puissance interne du bain doit pouvoir être évacuée afin de favoriser son refroidissement. Pour cela, des

calculs préliminaires capables de prédire le comportement thermique du bain de corium sont nécessaires.

Des échanges thermiques dans un bain non bouillant étendu, homogène, soumis à une puissance volumique, ont été étudiés dans les années 1970 par Baker et al. [4.13]. Il a été montré que d'un point de vue thermique, il est possible de reconstituer une couche liquide avec des températures aux limites supérieure et inférieure différentes et une température maximale du bain entre les deux à partir de deux sous-couches qui se rejoignent au niveau du plan de la température maximale du bain. Une telle couche reconstituée est représentée sur la Figure 4-18.

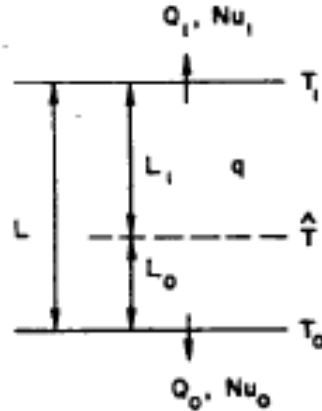


Figure 4-18: Schéma du bain infini utilisé pour les calculs thermiques par L. Baker et al. [4.13].

Notations utilisées : L = hauteur du bain H , q = puissance volumique du bain Q , Q = densité de flux thermique Φ , T = température. Indices utilisés : 0 = vers le bas, 1 = vers le haut, \wedge = T maximale du bain.

Dans cette configuration, la sous-couche supérieure peut être décrite par les corrélations de convection naturelle dues à Kulacki et Emara [4.14] et la sous-couche inférieure soumise à la conduction. Les nombres de Nusselt vers le haut et vers le bas qui décrivent ce système sont les suivants :

$$Nu_{sup} = \frac{0,403 \cdot Ra_{IKG}^{0,226} [32(1-\eta)^5]^{0,226}}{1-\eta} \quad (1)$$

$$Nu_{inf} = \frac{2}{\eta} \quad (2)$$

En recombinaison les équations (1) et (2) avec les expressions des nombres de Raleigh intérieur et extérieur Ra_{IKG} et Ra_E , l'équation (3) suivante permet de calculer la fraction de chaleur transférée vers le bas η :

$$\frac{(1-\eta)^{0,870}}{32\eta^2 - \frac{Ra_E}{Ra_{IKG}}} = 0,0138 Ra_{IKG}^{0,226} \quad (3)$$

Le modèle ainsi obtenu a été appliqué à un bain de combustible $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_2$.

Les conditions aux limites fixées par Baker et al. ont été les suivantes : à la surface supérieure un bain d'acier bouillant ($T_{sup} = 2800^\circ\text{C}$) et au fond un bain d'acier fondu ($T_{inf} = 1410^\circ\text{C}$). Il s'agit d'un cas extrême, où le flux vers le bas devrait être maximisé.

La puissance volumique considérée a été entre 1 et 60 MW/m³ (valeurs provenant des études du combustible du réacteur à neutrons rapides de Clinch River aux Etats Unis dont la construction a été arrêtée en 1977).

Sur la *Figure 4-19* sont représentés les flux vers le haut et vers le bas, en fonction de la puissance volumique pour des épaisseurs du bain de 5 et 10 cm. D'après cette figure, le flux vers le haut est très supérieur à celui vers le bas, sauf pour des valeurs faibles de puissance volumique dans le cas de la couche la plus fine.

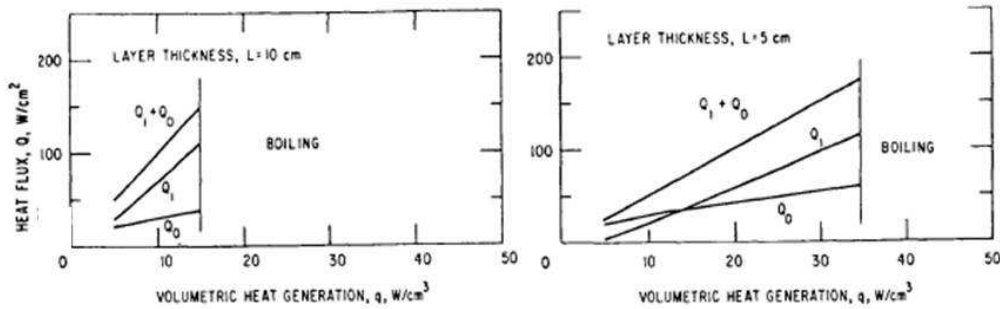


Figure 4-19 : Flux de chaleur en fonction de la puissance volumique, calculés par Baker et al. [4.14] pour des couches de combustible oxyde fondu de 5 et 10 cm.

4.3.2. Définition du problème considéré

4.3.2.1. Géométrie du problème

Le corium à récupérer, issu du cœur du réacteur RNR-Na, est composé du combustible oxyde (U,Pu)O₂ et de l'acier issu des structures du cœur, constituant deux phases liquides non miscibles. Ainsi, le corium peut être représenté en régime permanent (*Figure 4-20*) au sein du récupérateur mono-dimensionnel en tant qu'un bain tri-phasé oxyde-acier bouillant, entouré par du sodium liquide.

L'étude thermique présentée dans ce mémoire se limite au bain d'oxydes. Elle a été inspirée par l'étude effectuée par Baker et al. [4.13], considérant un bain non bouillant de longueur infinie d'une puissance volumique donnée, comme représenté sur la *Figure 4-21*. Les flux latéraux n'ont pas été pris en compte dans ce modèle.

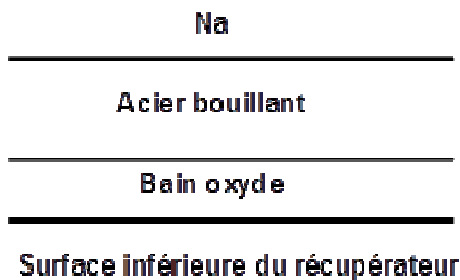


Figure 4-20 : Schéma de disposition du corium au sein du récupérateur

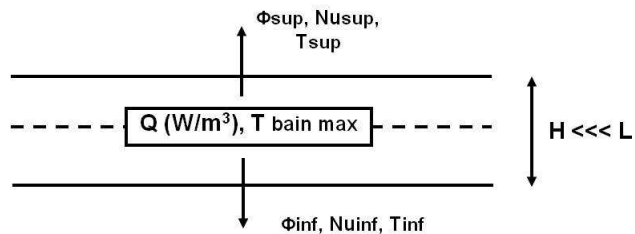


Figure 4-21 : Schéma du bain oxyde infini relatif aux calculs thermiques effectués

4.3.2.2. Données numériques

Pendant l'étude thermique présentée ici, les données numériques suivantes ont été utilisées :

- Propriétés thermophysiques de $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_2$ liquide (combustible) [4.15] :
 - $T_{liq}(comb) = 2770\text{ }^{\circ}C$
 - $T_{eb}(comb) = 3150\text{ }^{\circ}C$
 - $\rho(comb) = 8400\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
 - $\lambda(comb) = 2,9\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^{\circ}C^{-1}$
 - $c(comb) = 500\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}C^{-1}$
 - $\beta(comb) = 10^{-4}\text{ }^{\circ}C^{-1}$
 - $\alpha(comb) = 6,9\cdot 10^{-7}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
 - $v(comb) = 6\cdot 10^{-7}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
- Propriétés de l'acier :
 - $T_{eb}(acier) = 2800^{\circ}C$
- Propriétés d' Al_2O_3 fondu :
 - $\rho(Al_2O_3) = 3040\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
- Equations du liquidus $UO_2-Al_2O_3$ calculées par linéarisation du diagramme de phases de la *Figure A2-3* (en trait plein) :
 - $T_{liq}(UO_2-Al_2O_3) = -1744,4 x_{Al_2O_3} + 2857$ pour $x_{Al_2O_3} \leq 0,54$
 - $T_{liq}(UO_2-Al_2O_3) = 250 x_{Al_2O_3} + 1780$ pour $x_{Al_2O_3} \geq 0,54$

A partir des corrélations données par Baker et al. et connaissant la puissance volumique du combustible Q_0 , les températures limites T_{sup} et T_{inf} et les nombres de Nusselt correspondants, il sera possible de remonter à la température maximale du bain et aux flux de chaleur vers le haut et vers le bas.

Pour être la plus représentative possible, la puissance volumique du bain du combustible à évacuer a été déterminée à partir de la puissance résiduelle estimée lors du projet EFR (European Fast Reactor) représentée sur la *Figure 4-22* et du volume du combustible. La masse du combustible est considéré de 80 t, soit un volume de $80000/8400 = 9,5\text{ m}^3$. Considérant que le corium met entre 1 à 2h avant d'arriver sur le récupérateur, la puissance résiduelle de départ serait entre 70 et 50 MW. Ensuite, cette puissance diminue en fonction du temps. Lors des calculs thermiques qui suivent, les puissances résiduelles considérées sont de 70, 40 et 10 MW, correspondant à des puissances volumiques d'environ 7, 4 et 1 MW/m^3 .

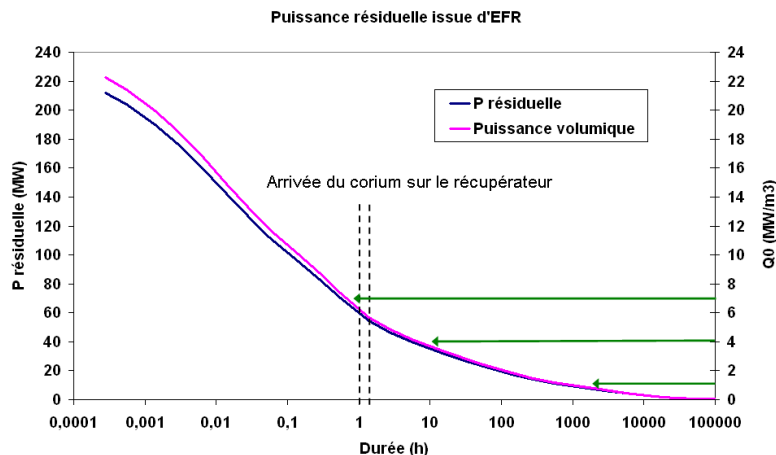


Figure 4-22 : Puissance résiduelle et puissance volumique du combustible relatives au projet EFR

Concernant les températures aux conditions limites, les températures suivantes sont considérées :

- T_{inf} égale à la température du liquidus du bain oxyde $T_{liq}(\text{bain})$ car une croûte se forme en régime permanent au fond du bain.
- T_{sup} égale soit à la température d'ébullition d'acier $T_{eb}(\text{acier})$ s'il n'y a pas de croûte stable à la surface du bain ou à la température du liquidus du bain oxyde $T_{liq}(\text{bain})$ si une croûte s'est formée. Dans le cas du combustible non dilué par le sacrificiel, $T_{eb}(\text{acier})$ et $T_{liq}(\text{bain}) = T_f(\text{comb})$ peuvent être considérée comme égales, donc un seul cas est à considérer.

Les données et les performances visées du récupérateur ont été définies de manière suivante lors d'une estimation préliminaire:

- Récupérateur interne
 - o Surface d'échange : 90 m²
 - o Masse de sacrificiel Al_2O_3 : 220 t
 - o Flux maximal évacuable vers le bas : 0,15 MW/m²
 - o Flux moyen vers le haut : 0,30 MW/m²
- Récupérateur externe
 - o Surface d'échange : 100 m²
 - o Masse de sacrificiel Al_2O_3 : 275 t
 - o Flux maximal évacuable vers le bas : 0,05 à 0,10 MW/m²
 - o Flux moyen vers le haut : 0,25 MW/m²

Le flux maximal vers le bas est imposé par différents objectifs de conception. Au-delà de ce flux, la tenue du récupérateur ne serait pas assurée. Pour le récupérateur interne, on considère un refroidissement par convection naturelle du sodium. Pour le récupérateur externe, le refroidissement serait fait par les transferts par conduction à travers les différents matériaux du récupérateur. Les flux vers le haut sont des flux moyens estimés. Bien évidemment on souhaite le flux vers le haut le plus élevé possible afin d'épargner aux structures du récupérateur un échauffement trop important vers le bas.

4.3.2.3. Equations de la température maximale du bain et des flux de chaleur

Le système étudié, défini dans le paragraphe précédent, peut être décrit par le système d'équations (4), (5) et (6) suivant :

$$\begin{cases} \Phi_{sup} = h_{sup} (T_{bain} - T_{sup}) & (4) \\ \Phi_{inf} = h_{inf} (T_{bain} - T_{inf}) & (5) \\ \Phi_{sup} + \Phi_{inf} = HQ & (6) \end{cases}$$

Q est la puissance volumique du bain oxyde et H son épaisseur. Ces deux grandeurs varient en fonction de la dilution par le sacrificiel, mais leur produit reste constant.

Q s'exprime en fonction de la puissance volumique du combustible Q_0 selon l'équation (7) suivante :

$$Q = Q_0 \times \frac{V_{\text{comb}}}{V_{\text{tot}}} \quad (7)$$

Sachant que $h = \frac{Nu \cdot \lambda}{H}$ et $\eta = \frac{h_{\text{inf}}}{h_{\text{inf}} + h_{\text{sup}}}$ (défini par Baker et al.), le système d'équations (4), (5) et (6) peut être résolu sous forme du système d'équations (8), (9) et (10) suivant :

$$T_{\text{bain}} = \frac{\frac{QH^2}{\lambda} + Nu_{\text{inf}} T_{\text{inf}} + Nu_{\text{sup}} T_{\text{sup}}}{Nu_{\text{inf}} + Nu_{\text{sup}}} \quad (8)$$

$$\Phi_{\text{inf}} = \frac{HQ}{1 + \frac{1 - \eta}{\eta} \frac{T_{\text{bain}} - T_{\text{sup}}}{T_{\text{bain}} - T_{\text{inf}}}} \quad (9)$$

$$\Phi_{\text{sup}} = HQ - \Phi_{\text{inf}} \quad (10)$$

Avec η , Nu_{sup} et Nu_{inf} définis respectivement par Baker et al. par les équations (1), (2) et (3). Un exemple d'un programme Scilab³ permettant la résolution de l'équation (3) figure en Annexe A10.

4.3.3. Cas du récupérateur sans matériau sacrificiel : influence de l'épaisseur de la couche du combustible fondu

Dans un premier temps il est intéressant de s'interroger sur l'étalement du combustible fondu non dilué par le matériau sacrificiel. En effet, l'étalement influence de manière importante le chargement thermique sur les structures du récupérateur. Dans ce paragraphe sera ainsi étudiée cette influence de l'étalement, donc de l'épaisseur du combustible fondu, sur la distribution des flux de chaleur dans le bain. Plus la surface d'étalement sur le récupérateur est faible, plus cette épaisseur est élevée. On considère que l'étalement se fait de manière uniforme dans toutes les directions radiales. Lors des calculs qui suivent, une épaisseur du bain de 10,5 cm (début des courbes des Figures 4-23, 4-24, 4-25 et 4-26) correspond à une surface d'étalement de 90 m², une épaisseur de 30 cm correspond à une surface d'étalement de 32 m² et une épaisseur de 1 m correspond à une surface d'étalement de 9,5 m² (fin des graphes).

4.3.3.1. Température maximale du bain

La température maximale du bain est représentée en fonction de l'épaisseur du bain sur la Figure 4-23.

³ Dans tous les calculs, la conductivité thermique du bain a été toujours considérée comme constante, égale à λ (comb), même si des diluants oxydes ont été ajoutés au bain. En effet, les lois donnant la conductivité des mélanges sont mal connues.

L'ordonnée du graphe est limitée à 3200°C car la température maximale du bain ne peut pas dépasser la température d'ébullition du combustible. D'après cette figure, la température maximale du bain augmente lorsque l'épaisseur du bain augmente. Si l'épaisseur du bain dépasse 20 cm (surface d'étalement inférieure à 48 m² pour 80 t du combustible), un bain avec une puissance résiduelle de 70 MW serait en ébullition.

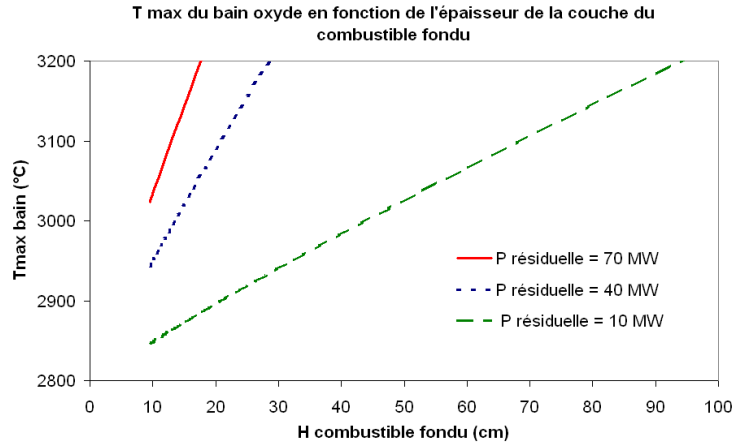


Figure 4-23 : Température maximale du bain oxyde en fonction de l'épaisseur de la couche du combustible fondu dans le cas d'un récupérateur sans matériaux sacrificiels

4.3.3.2. Distribution des flux de chaleur

Les flux de chaleur vers le haut et vers le bas du bain sont représentés en fonction de l'épaisseur du bain sur les *Figures 4-24 et 4-25* (zoom de la *Figure 4-24*). La proportion de flux vers le bas est représentée sur la *Figure 4-26*.

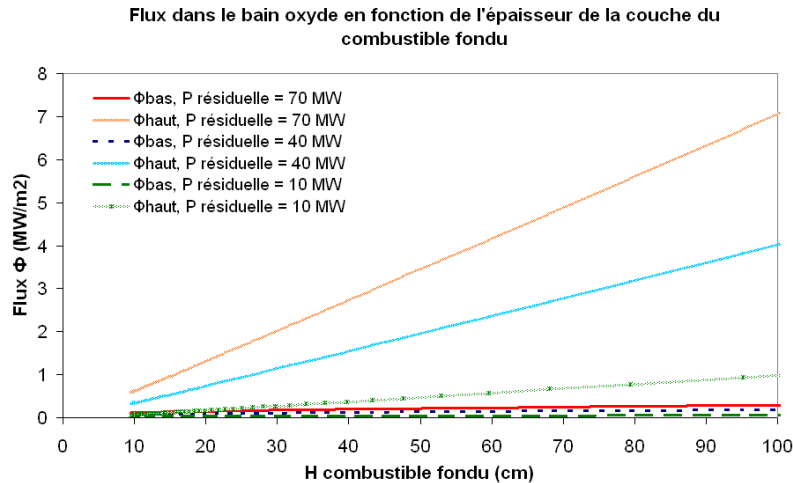


Figure 4-24 : Flux de chaleur dans le bain oxyde en fonction de l'épaisseur de la couche du combustible fondu dans le cas d'un récupérateur sans matériaux sacrificiels

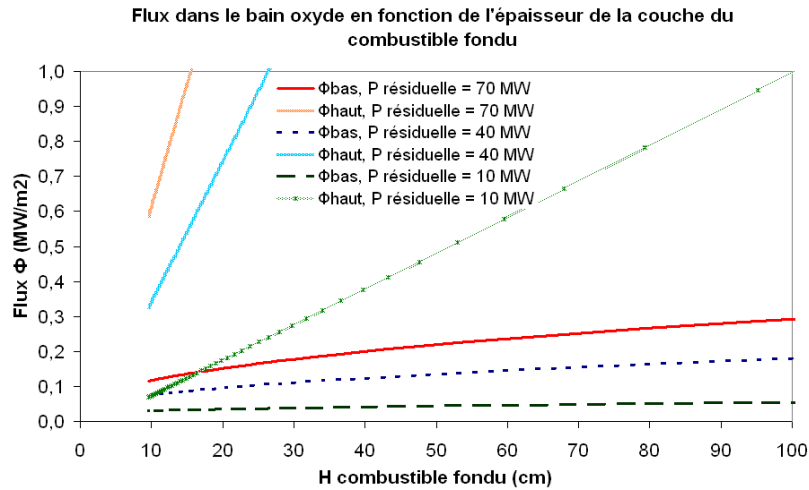


Figure 4-25 : Zoom sur les flux de chaleur vers le bas dans le bain oxyde en fonction de l'épaisseur de la couche du combustible fondu dans le cas d'un récupérateur sans matériaux sacrificiels

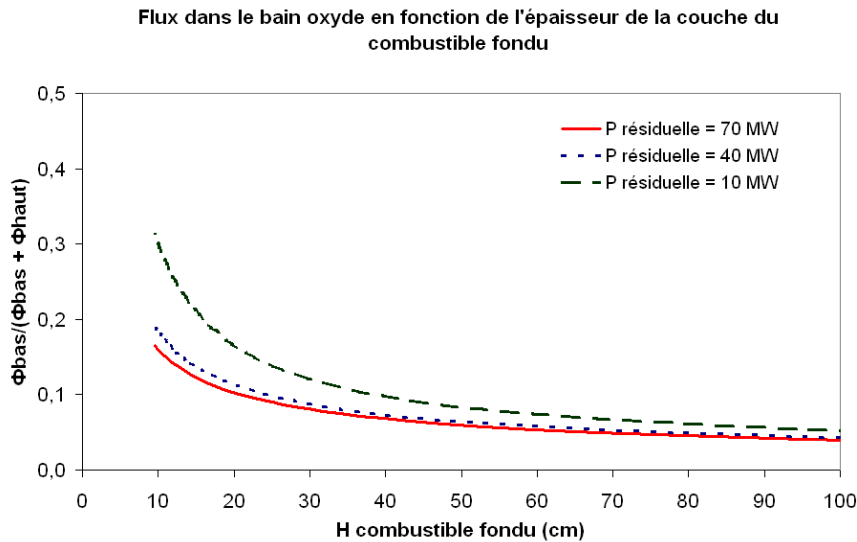


Figure 4-26 : Fraction du flux de chaleur vers le bas dans le bain oxyde en fonction de l'épaisseur de la couche du combustible fondu dans le cas d'un récupérateur sans matériaux sacrificiels

Pour un récupérateur interne, la performance visée est un flux vers le bas inférieur à 0,15 MW/m². D'après la *Figure 4-25*, cette performance est atteinte pour une épaisseur du bain inférieure à 20 cm (surface d'étalement supérieure à 48 m²), quelle que soit la puissance résiduelle considérée. De plus, pour les puissances résiduelles de 70 MW et 40 MW, le flux vers le haut est supérieur au flux moyen estimé de 0,30 MW/m².

Or, lorsque l'épaisseur du bain est inférieure à 20 cm, la proportion du flux vers le bas est la plus élevée (*Figure 4-26*). Mais cette proportion du flux vers le bas reste néanmoins inférieure à 20% pour les puissances résiduelles de 70 MW et 40 MW. Elle est inférieure à 10% pour une épaisseur du bain supérieure à 30 cm.

Le fait que la proportion du flux vers le bas (donc $\eta = \frac{h_{\text{inf}}}{h_{\text{inf}} + h_{\text{sup}}}$) diminue lorsque l'épaisseur du bain H augmente est une conséquence de l'équation implicite (3)

$$\frac{(1-\eta)^{0,870}}{32\eta^2 - \frac{Ra_E}{Ra_{\text{IKG}}}} = 0,0138 Ra_{\text{IKG}}^{0,226}, \text{ en sachant que } Ra_{\text{IKG}} = f(H^5) \text{ et } Ra_E = f(H^3).$$

4.3.3.3. Conclusion sur l'influence de l'épaisseur de la couche du combustible fondu

La réduction de la surface d'étalement du combustible fondu et donc l'augmentation de l'épaisseur du bain conduit à augmenter les flux vers le haut et vers le bas dissipés. Mais cet effet est partiellement compensé par la proportion du flux vers le bas qui a tendance à diminuer lorsque l'épaisseur du bain augmente.

Pour satisfaire les objectifs de performance du récupérateur de corium, c'est-à-dire un flux vers le bas inférieur à 0,15 MW/m² pour le récupérateur interne, une épaisseur du bain inférieure à 20 cm (donc une surface d'étalement supérieure à 50 m²) est souhaitable. Dans ces conditions le flux vers le haut est supérieur à 0,30 MW/m², ce qui est favorable pour une bonne évacuation de la chaleur.

4.3.4. Cas du combustible mélangé au sacrificiel : influence de la dilution

Il est envisagé de placer dans le récupérateur du corium du réacteur RNR-Na de génération IV un matériau sacrificiel pour que celui-ci se mélange avec le combustible fondu et donc le dilue. La présélection du matériau sacrificiel formant un eutectique avec le corium a été réalisée dans le Chapitre 3 : un matériau à base d'alumine semble le mieux satisfaire le cahier des charges fixé.

Une autre approche serait de construire un récupérateur muni d'une couche de matériau réfractaire qui empêcherait la percée du récupérateur. Le dioxyde d'uranium appauvri, utilisé déjà dans le récupérateur du réacteur rapide SNR-300, aurait l'avantage de ne pas apporter de nouveaux matériaux dans le réacteur.

Ainsi, dans ce paragraphe, l'influence de la dilution du combustible fondu par de l'Al₂O₃ et de l'UO₂ appauvri sur la distribution des flux de chaleur est étudiée. Ici, le terme « bain » désigne un mélange homogène liquide combustible oxyde – matériau sacrificiel/ réfractaire.

La masse du combustible fondu est considérée constante (= 80 t) et la quantité du matériau sacrificiel/ réfractaire varie :

- m_{Al2O3} : de 0 à 220 t, soit la variation du rapport m_{Al2O3}/m_{totale} de 0 à 0,733
- m_{UO2 appauvri} : de 0 à 500 t, soit la variation du rapport m_{UO2 appauvri}/m_{totale} de 0 à 0,862

4.3.4.1. Définition des conditions aux limites

On suppose, pour fixer les conditions aux limites, qu'une croûte stable se forme à la surface du bain oxyde. Cette croûte est représentée sur la *Figure 4-27*. Cette hypothèse influence la température T_{sup}. Le cas sans croûte stable à la surface du bain est traité en Annexe A11.

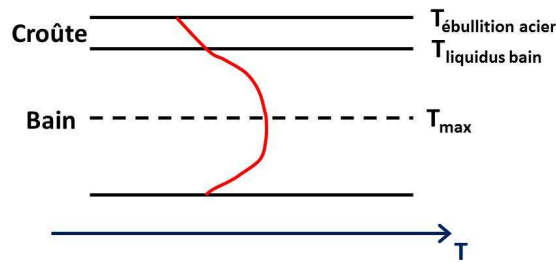


Figure 4-27 : Représentation schématique du profil de température dans le bain et la croûte supérieur

Les conditions limites sont les suivantes :

- Sacrificiel Al_2O_3 : $T_{\text{inf}} = T_{\text{sup}} = T_{\text{liq}}(\text{UO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$. Ici, le combustible est assimilé à de l' UO_2 pour pouvoir accéder à l'équation du liquidus.
- Réfractaire UO_2 appauvri : $T_{\text{inf}} = T_{\text{sup}} = T_{\text{liq}}(\text{comb})$

4.3.4.2. Température maximale du bain

4.3.4.2.1 Sacrificiel Al_2O_3

La température maximale du bain est représentée, en fonction de la dilution par Al_2O_3 , sur la *Figure 4-28*. Les courbes de la *Figure 4-28* suivent la forme du liquidus $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{UO}_2$ (*Figure A2-3*), la température la plus basse correspondant à l'eutectique formé pour 54% d' Al_2O_3 en masse. L'existence de cet eutectique est responsable d'un abaissement considérable de la température du mélange combustible – sacrificiel par rapport au combustible non dilué.

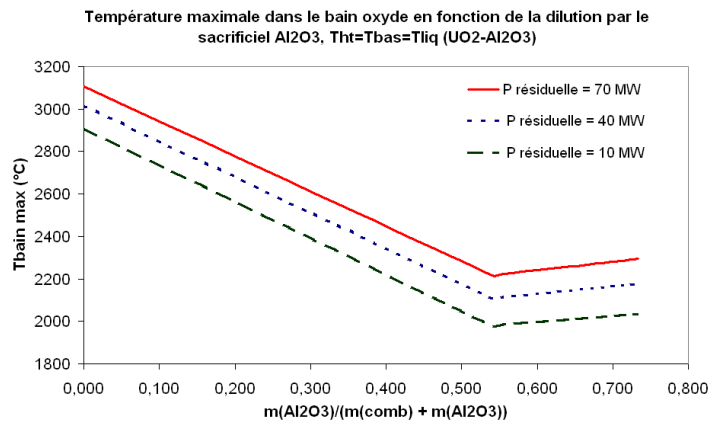


Figure 4-28 : Température maximale dans le bain oxyde en fonction de la dilution par le sacrificiel Al_2O_3 , dans le cas où une croûte se formerait à la surface supérieure du bain

Pour une dilution supérieure à 20% d' Al_2O_3 en masse pour une puissance résiduelle de 70 MW, la température maximale du bain est inférieure à 2800°C , la température d'ébullition d'acier. Ainsi, la dilution par l'alumine permet une situation, où le risque de déstabiliser le bain par l'ébullition d'acier est très faible.

4.3.4.2.2 Réfractaire UO_2

La température maximale du bain est représentée, en fonction de la dilution par UO_2 appauvri, sur la *Figure 4-29*.

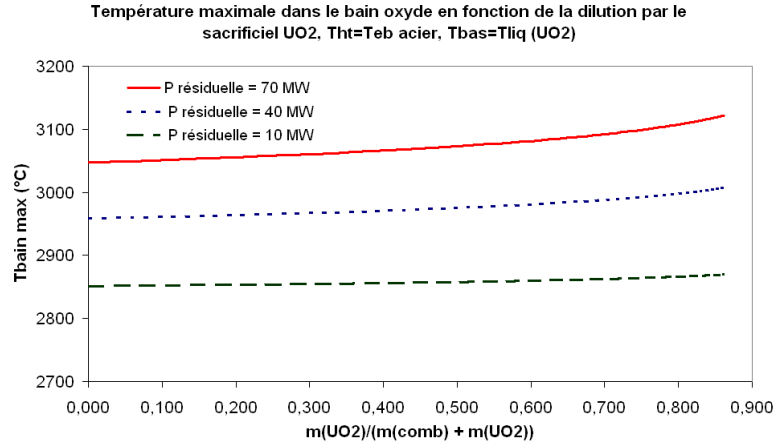


Figure 4-29 : Température maximale dans le bain oxyde en fonction de la dilution par l'UO₂

D'après cette figure, à la différence du sacrificiel Al₂O₃, la dilution du combustible oxyde par de l'UO₂ appauvri mène à une légère augmentation de la température au sein du bain. Néanmoins, cette température reste toujours inférieure à la température d'ébullition du bain. Mais elle n'est pas inférieure à la température d'ébullition d'acier, ce qui rend possible la déstabilisation du bain par l'ébullition de l'acier.

4.3.4.3. Distribution des flux de chaleur

4.3.4.3.1 Sacrificiel Al₂O₃

Les flux de chaleur vers le haut et vers le bas du bain sont représentés, en fonction de la dilution par Al₂O₃, sur la Figure 4-30. Les fractions du flux vers le bas correspondantes sont représentées sur la Figure 4-31.

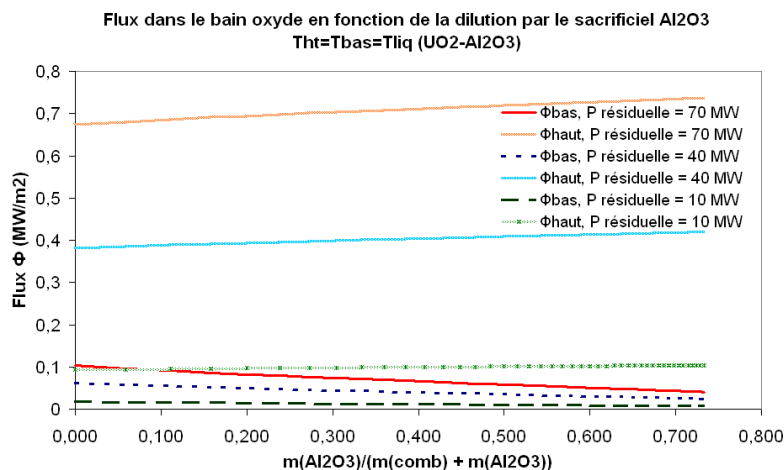


Figure 4-30 : Distribution des flux de chaleur dans le bain oxyde en fonction de la dilution par le sacrificiel Al₂O₃, dans le cas où une croûte se formerait à la surface supérieure du bain

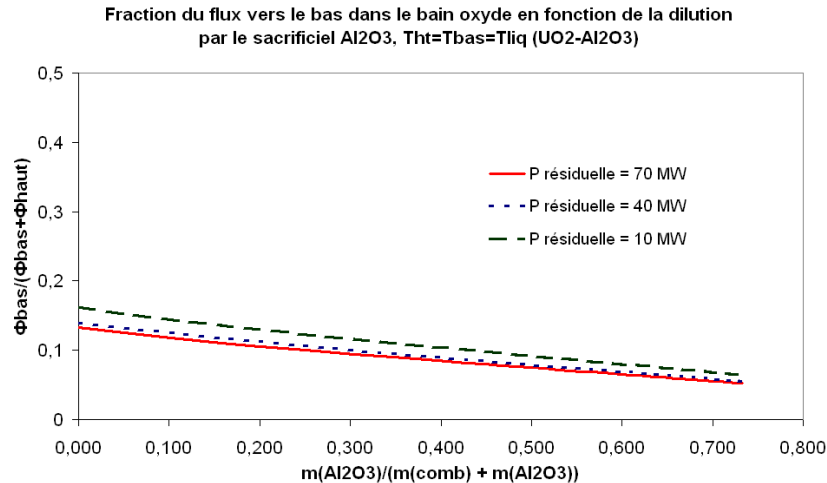


Figure 4-31 : Fraction du flux de chaleur vers le bas dans le bain oxyde en fonction de la dilution par le sacrificiel Al_2O_3 , dans le cas où une croûte se formerait à la surface supérieure du bain

D'après la *Figure 4-30*, les flux vers le bas sont inférieurs à $0,10 \text{ MW/m}^2$, et ce quel que soit la puissance résiduelle considérée. Les performances visées sont donc satisfaites.

La dilution du combustible oxyde par de l'alumine, dans le cas de l'existence d'une croûte à la surface supérieure du bain, conduit de plus à une légère baisse de ce flux vers le bas et une légère hausse du flux vers le haut, ce qui va dans le sens d'une évacuation de la puissance résiduelle améliorée.

D'après la *Figure 4-31*, la fraction du flux vers le bas est toujours inférieure à 15% et diminue avec la dilution par de l'alumine. Elle peut atteindre 5% pour 70% d'alumine en masse.

4.3.4.3.2 Réfractaire UO_2

Les flux de chaleur vers le haut et vers le bas du bain sont représentés, en fonction de la dilution par UO_2 , sur la *Figure 4-32*. Les fractions du flux vers le bas correspondantes sont représentées sur la *Figure 4-33*.

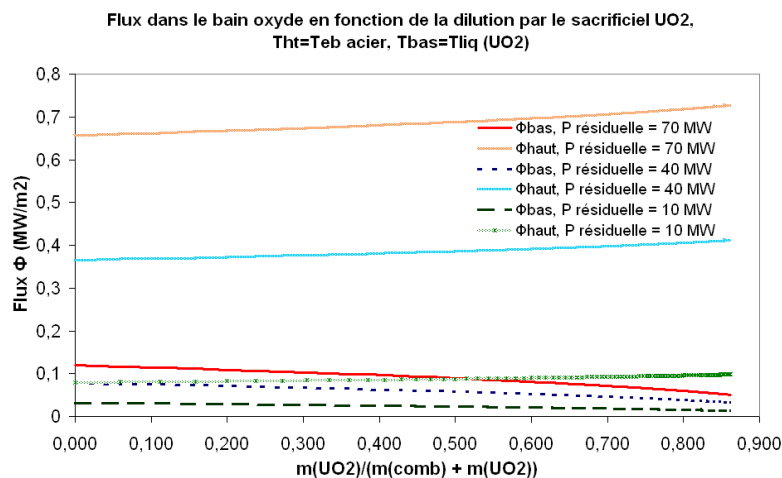


Figure 4-32 : Distribution des flux de chaleur dans le bain oxyde en fonction de la dilution par le sacrificiel UO_2

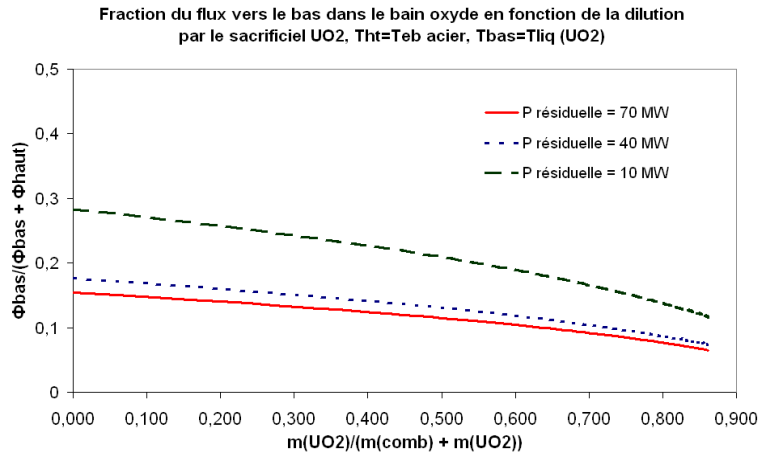


Figure 4-33: Fraction du flux de chaleur vers le bas dans le bain oxyde en fonction de la dilution par le sacrificiel UO₂

D'après les *Figures 4-32* et *4-33*, l'évolution des flux vers bas et vers le haut dans le cas du combustible dilué par du dioxyde d'uranium est comparable à celle dans combustible dilué par de l'alumine (avec une croûte sur la surface du bain).

4.3.4.4. Conclusions sur l'influence de la dilution

Les échanges thermiques dans le récupérateur de corium ont été étudiés pour deux types de matériaux sacrificiels : UO₂ appauvri qui a l'avantage de ne pas ajouter de nouveaux matériaux au sein du réacteur et Al₂O₃ qui est représentative de matériaux formant avec le combustible oxyde un eutectique à basse température (basse par rapport à la température de fusion du combustible).

Pour le cas de l'alumine on a distingué la configuration avec la formation d'une croûte à la surface du bain et la configuration sans. Dans le cas de non formation de croûte (cas traité en Annexe A11), le calcul des flux vers le haut et vers le bas a permis de conclure que l'alumine ne permet pas de satisfaire les performances visées pour le récupérateur. En effet, le fait qu'il existe une différence de température entre les deux surfaces du bain et le fait que la température T_{inf} varie selon le liquidus UO₂ - Al₂O₃ interviennent de façon très significative. Le flux vers le bas peut atteindre jusqu'à 0,30 MW/m² pour une puissance résiduelle de 70 MW lorsque le mélange est à sa composition eutectique, dépassant le critère de flux maximum vers le bas qui est de 0,15 MW/m². A cette même composition, la fraction du flux vers le bas atteint 40% pour une puissance résiduelle de 70 MW, et dépasse 50% pour les puissances résiduelles inférieures.

Dans le cas d'une croûte stable à la surface du bain, l'alumine satisfait tous les critères fixés pour le récupérateur et semble même mieux adaptée que le dioxyde d'uranium, du fait d'un abaissement important de la température du bain avec la dilution. Cet abaissement de température permettrait d'éviter l'ébullition de l'acier et donc le risque d'homogénéisation des flux dans le récupérateur.

4.3.5. Validité des hypothèses

4.3.5.1. Validité du modèle mono-dimensionnel

Le modèle 1D utilisé dans cette étude supposait une longueur infinie du bain oxyde considéré. Une longueur infinie suppose $L \gg H$ mais également un flux latéral négligeable devant les flux vers le haut et vers le bas $Q_{lat} \ll Q_{sup} + Q_{inf}$. Pour vérifier ces hypothèses, les rapports L/H et $(Q_{sup} + Q_{inf})/Q_{lat}$ ont été représentés respectivement sur les *Figures 4-34* et *4-35*. On considérera qu'il faut que ces rapports soient supérieurs à 10 pour que les hypothèses citées plus haut soient vérifiées.

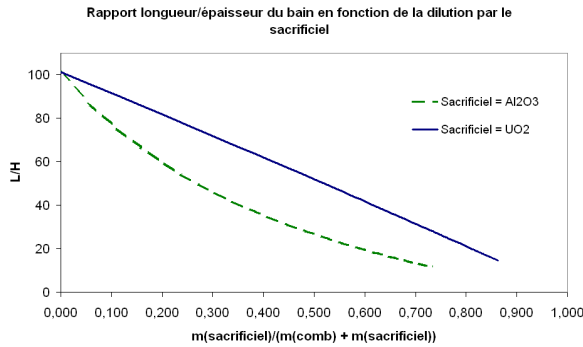


Figure 4-34 : Rapport longueur/épaisseur du bain en fonction de la dilution par le sacrificiel

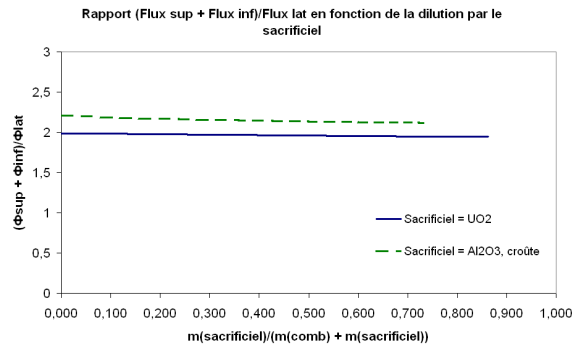


Figure 4-35: $(\Phi_{sup} + \Phi_{inf})/\Phi_{lat}$ en fonction de la dilution par le sacrificiel, P résiduelle = 70 MW

D'après la *Figure 4-34*, le rapport L/H est compris entre 10 et 100 : la longueur du bain peut donc bien être considérée comme infinie.

Concernant le flux latéral, celui-ci a été calculé suivant les corrélations de Fieg [4.16]. La formule donnant le flux latéral est la suivante :

$$Q_{lat} = \frac{Nu_{lat} \lambda (T_{bain} - T_{lat})}{H} \quad (11)$$

avec $T_{lat} = T_{liq}(UO_2 - \text{Sacrificiel})$ et

$$Nu_{lat} = 0,195 Ra_{IF}^{0,222} \quad (12)$$

D'après la *Figure 4-35*, le rapport $(Q_{sup} + Q_{inf})/Q_{lat}$ n'est dans aucun des cas supérieur à 10. Ainsi, le flux latéral ne peut pas être négligé dans le bain. Un calcul prenant en compte les pertes latérales est donc nécessaire.

L'évolution des flux latéraux en fonction de la dilution par Al_2O_3 ou UO_2 a été représentée en Annexe A12. Il a été montré que le flux latéral ne devrait pas être négligé comme ceci était le cas dans ce modèle 1D. En effet, ce flux latéral peut atteindre $0,4 \text{ MW/m}^2$ pour une puissance de 70 MW dans le cas de la dilution par UO_2 et par Al_2O_3 en considérant une croûte stable à la surface du bain. L'ordre de grandeur de ce flux latéral est la même que pour le flux vers le haut et est supérieur au flux vers le bas qui est toujours inférieur à $0,1 \text{ MW/m}^2$ (cas avec croûte). Dans le cas sans croûte lors de la dilution par l'alumine, le flux latéral peut atteindre des valeurs encore plus élevées, jusqu'à $1,4 \text{ MW/m}^2$ (cas de l'eutectique) pour cette même puissance de 70 MW.

4.3.5.2. Validité de l'hypothèse d'une croûte stable à la surface du bain

La croûte à la surface du bain oxyde a été représentée sur la *Figure 4-27*. Afin de justifier la stabilité de la croûte, l'épaisseur de la croûte $e_{\text{croûte}}$ peut être calculée selon la formule suivante :

$$e_{\text{croûte}} = \lambda \frac{T_{\text{inf}} - T_{\text{sup}}}{\phi_{\text{croûte}}}$$

Dans le cas de la dilution par l'alumine et de l'acier bouillant au-dessus (configuration de nos calculs), $T_{\text{inf}} = T_{\text{liquidus UO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3}$ et $T_{\text{sup}} = T_{\text{ébullition acier}}$. Dans ce cas-là, l'épaisseur calculée est toujours négative. Ainsi, l'existence de cette croûte n'est pas justifiable.

Or on a vu sur la *Figure 4-28* que pour une dilution supérieure à 20% d' Al_2O_3 en masse pour une puissance résiduelle de 70 MW, la température maximale du bain est inférieure à 2800°C, la température d'ébullition d'acier. Ainsi, l'acier ne devrait pas être bouillant dans le cas de la dilution par l'alumine, mais liquide. Il serait à priori possible de justifier l'existence d'une croûte dans le cas d'un bain oxyde surplombé par de l'acier liquide à la place de l'acier bouillant. Mais pour cela, un problème complet de transfert de chaleur devra être résolu, en considérant la configuration suivante du haut vers le bas avec le bain oxyde plus dense que l'acier : sodium, acier solide, acier liquide, croûte oxyde éventuelle, bain oxyde, croûte oxyde.

Ce type de problèmes traitant d'une croûte oxyde à l'interface entre un bain oxyde et un métal liquide a déjà été traité par J.M. Seiler et al. [4.17, 4.18] dans le cadre de l'étude des accidents graves nucléaires des réacteurs à eau. Nous avons commencé à s'intéresser à ce problème. Les premiers résultats, résumés dans l'Annexe A13, montrent qu'effectivement dans cette nouvelle configuration l'existence d'une croûte à la surface du bain est possible.

Il faut garder à l'esprit que les flux latéraux n'ont pas été pris en compte lors de nos calculs et on a vu plus haut ces flux ne sont pas négligeables. Avec les flux latéraux, même en absence de la croûte à la surface du bain, il se peut que le flux vers le bas soit suffisamment faible pour satisfaire les exigences pour le récupérateur.

Néanmoins, malgré le fait que les flux latéraux sont négligés, le modèle 1D donne un premier aperçu des échanges thermiques au sein du récupérateur de corium.

4.4. Conclusion sur les différents calculs - Besoins d'expériences

Les différents calculs réalisés dans ce Chapitre 4 ont permis d'apporter des informations supplémentaires sur les mélanges corium – matériaux sacrificiels.

Les calculs thermodynamiques ont permis de conclure sur la bonne miscibilité des matériaux sacrificiels oxydes présélectionnés dans le Chapitre 3 avec le combustible oxyde. Des compositions d'eutectiques ternaires intéressantes pour cette étude ont été estimées. Concernant le matériau sacrificiel carbure, le B_4C , la volatilisation d'une partie de l'élément absorbant a été mise en évidence, ainsi que la formation de deux phases immiscibles à l'état liquide, ce qui pourrait avoir un effet défavorable sur l'absorption neutronique au sein du combustible. Cependant, ces calculs thermodynamiques utilisaient la base de données Nuclea_08, non validée pour les systèmes chimiques considérés.

Les calculs neutroniques réalisés par S. Poumerouly ont permis de classer les matériaux sacrificiels oxydes miscibles avec le combustible par leur efficacité neutronique et de les comparer au carbure de bore. Le carbure de bore reste le meilleur absorbant, d'autant plus qu'il peut être enrichi en isotope absorbant B^{10} . Cependant les calculs neutroniques ont été effectués en considérant un mélange homogène sacrificiel – combustible, ce qui est en contradiction avec les résultats des calculs thermodynamiques. Parmi les absorbants oxydes, l'oxyde d'euporium Eu_2O_3 est un absorbant très efficace. Les oxydes de hafnium et de gadolinium, également de bons absorbants, sont classés à la suite.

Concernant les calculs thermiques, le modèle 1D décrit seulement le régime permanent, c'est-à-dire lorsque un bain uniforme est formé. Or un tel régime permanent peut mettre du temps à s'établir. Ainsi, il serait intéressant d'investiguer également la phase transitoire qui précède le régime permanent, même si les flux devraient être plus faibles durant ce transitoire car une partie importante de la chaleur sera consommée pour fondre le sacrificiel. Ensuite, une problématique importante serait de confirmer ou infirmer l'hypothèse de la croûte supérieure en mélange UO_2 – sacrificiel – acier (bouillant ou non) mais cette démonstration reste difficile. La réalisation d'expériences de thermohydraulique en bain serait prématurée à ce stade du projet avant la finalisation de la géométrie du récupérateur et du choix du sacrificiel. Elles ne seront donc pas abordées dans ce mémoire, mais seront une étape clé de la validation d'un concept de récupérateur.

Il est devenu nécessaire de pouvoir vérifier les calculs thermodynamiques, surtout pour pouvoir conclure sur la miscibilité (ou non) du carbure de bore avec le corium. Ainsi, des expériences d'interaction entre le B_4C et l' UO_2 à petite échelle ont été réalisées sur la plate-forme expérimentale PLINIUS du Laboratoire d'essais pour la Maîtrise des Accidents graves. D'autres expériences ont été réalisées visant la vérification de la bonne miscibilité entre l' UO_2 et les matériaux sacrificiels oxydes présélectionnés dans le Chapitre 3 et faisant également l'objet des calculs du Chapitre 4. Ces expériences ont également eu pour but d'apporter les premiers points expérimentaux sur les diagrammes des phases ternaires $UO_2 - Al_2O_3 - HfO_2$ et $UO_2 - Al_2O_3 - Eu_2O_3$ jusque-là inconnus, ainsi que de vérifier certaines compositions des diagrammes binaires inclus dans ces diagrammes ternaires. L'ensemble de ces expériences sera présenté dans le Chapitre 6.

Références bibliographiques du Chapitre 4

- [4.1] B. Cheynet, P.Y. Chevalier and E. Fischer, *Thermosuited*, Calphad 26, 167-174, 2002.
- [4.2] B. Cheynet, P. Chaud, P.Y. Chevalier, E. Fisher, P. Mason, M. Mignanielli, 2007, NUCLEA Thermodynamic Database, <http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00165418/>.
- [4.3] S. Bakardjieva, M. Barrachin, S. Bechta, D. Bottomley, L. Brissoneau, B. Cheynet, E. Fischer, C. Journeau, M. Kiselova, L. Mezentsseva, P. Piluso, T. Wiss, Improvement of the European thermodynamic database NUCLEA, *Prog. Nucl. Energy* 52, 84-96, 2010.
- [4.4] B. Cheynet, P. Chaud, P-Y. Chevalier, E. Fischer, P. Mason, M. Mignanielli, Nuclear Thermodynamic Database "NUCLEA" Version 2007-01, O-U-Zr-Fe-Cr-Ni-Ag-In-B-C-Ba-La-Ru-Sr-Al-Ca-Mg-Si + Ar-H, http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/16/54/18/PDF/NUCLEA-07_1.pdf
- [4.5] L. Buiron, D. Verrier, A.C. Scholer, S. Massara, T. Jourdeuil, A break even oxide fuel core for innovative Sodium-cooled French Fast Reactor: Core flexibility, *Proceedings of ICAPP'10*, San Diego, CA, USA, June 13-17, 2010.
- [4.6] C. Journeau, P. Piluso, L. Godin-Jacquemin, The PLINIUS/COLIMA CA-U3 Test on Fission Product Release over VVER-type Corium Pool, *Rapport CEA*, CEA-R-6160, 2007.
- [4.7] P. Wu, A.D. Pelton, Coupled thermodynamic-phase diagram assessment of the rare earth oxide - aluminium oxide binary systems, *Journal of Alloys and Compounds*, 179 (1992) 259-287
- [4.8] S. Pomerouly, Neutronics aspects of severe accidents so as to improve the safety of the reactor from the conception, *Thèse de doctorat de l'INPG*, 2010
- [4.9] J. Pena, G. Kussmaul, R. Froehlich, Criticality calculations for hot UO₂/PuO₂/steel mixtures with variable steel content and porosity. Meeting on Post Accident Heat Removal Information Exchange. SAND-7669008. Albuquerque. New Mexico. USA. November 13, 1975.
- [4.10] P.B. Rao, C.R. Gopalakrishnan, A. Natarajan, S. Govindarajan, D. Ghosh, Recriticality and Cooling Considerations of Relocated Molten Fuel following Core Meltdown Accident and Core Catcher Design for PFBR. IAEA-IWGFR Tech. Com. Mtg. on Material Coolant Interactions and Material Movements and Relocation in LMFRs. Ibaraki. Japon. June 6-9, 1994.
- [4.11] G. Rimpault, The ERANOS code and data system for fast reactor neutronic analyses, *Proceedings of PHYSOR 2002*, International Conference on the New Frontiers of Nuclear Technology: Reactor Physics, Safety and High Performance Computing, Seoul, Korea, October 7-10, 2002
- [4.12] C. Journeau, K. Plevacova, G. Rimpault, S. Pomerouly, Sacrificial Materials for SFR Severe Accident Mitigation. *Proceedings of ICAPP'10*. San Diego. CA. USA. June 13-17, 2010.
- [4.13] L. Jr Baker, R.E. Faw, F.A. Kulacki, Postaccident Heat Removal-Part I: Heat Transfer Within an Internally Heated, Nonboiling Liquid Layer, *Nuclear Science and Engineering*: 61, 222-230 (1976)
- [4.14] F.A. Kulacki, A.A. Emara, High Rayleigh number convection in enclosed fluid layers with internal heat sources, *Trans. Am. Nucl. Soc.* 22, 447, 1975.
- [4.15] S. M. Lang, F. P. Knudsen, C. L. Fillmore, and R. S. Roth, *Natl. Bur. Stand. Circ. (U.S.)*, No. 568, 1-32 (1956)
- [4.16] C. Journeau, Convection naturelle dans un bain de corium avec dissipation volumique de puissance, *Congrès Français de Thermique*, SFT 2004, Presqu'île de Giens, 25-28/05/2004
- [4.17] J.M. Seiler, A. Fouquet, K. Froment, F. Defoort, Theoretical analysis for corium pool with miscibility gap, *Nuclear Technology*, 141 (2003) 233-243
- [4.18] J.M. Seiler, B. Tourniaire, F. Defoort, K. Froment, Consequences of material effects on in-vessel retention, *Nuclear Engineering and Design* 237 (2007) 1752-1758

Chapitre 5. MISE EN PLACE DES EXPERIENCES

Résumé :

Ce chapitre décrit le four à induction VITI utilisé pour réaliser les expériences d'interaction entre l' UO_2 et les différents matériaux sacrificiels. La mise en place de ces expériences passe d'abord par un étalonnage en température du four. Il a été montré que la mesure de température par pyrométrie sur le côté du creuset est très fiable. Quant à la mesure par pyrométrie de la température de la charge, celle-ci permet de déterminer la température de solidus de cette dernière. Le suivi de la composition et de la pression du gaz est également présenté, ainsi que les différents creusets utilisés. Le choix entre le creuset en graphite, en tungstène ou en UO_2 est fait en fonction de la charge étudiée. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'analyse matériaux des mélanges obtenus après le chauffage et le refroidissement. La fiabilité de l'analyse chimique par EDS est plus particulièrement discutée.

5.1. Installation VITI

5.1.1. Description du montage expérimental

L'installation VITI (« Viscosity Temperature Installation ») fait partie de la plate-forme expérimentale PLINIUS du laboratoire LMA (Laboratoire d'essais pour la Maîtrise des Accidents graves) au CEA Cadarache [5.1, 5.2]. Elle a été conçue pour pouvoir réaliser des expériences à petite échelle, initialement de viscosimétrie, pour des masses d'échantillons inférieures à 100 g. Il s'agit d'un four à induction placé dans une enceinte où l'atmosphère peut être régulée (température, pression, débit et nature des gaz). Des hublots permettent la visualisation de l'intérieur du four avec une caméra et la mesure de la température par pyrométrie optique.

Différents types d'expériences peuvent être réalisées dans VITI:

- Mesures de propriétés physiques à haute température (masse volumique, tension de surface, viscosité).
- Mise en œuvre de dépôts de protection.
- Qualification de réfractaires à haute température.
- Etude d'interaction entre différents matériaux : il s'agit de ce type d'expériences qui sera réalisé lors des essais décrits dans ce mémoire.

L'installation VITI est composée des éléments principaux décrits ci-dessous. Le schéma du montage expérimental est représenté sur la Figure 5-1.

- Une enceinte étanche de 66 L (Figure 5-2).
- Un four à induction constitué d'un générateur (Figure 5-3), de deux coffrets d'adaptation (Figure 5-4), d'un inducteur (Figure 5-5).
- Un élément chauffant, appelé suscepteur, qui est un cylindre de graphite (Figure 5-6). Le chauffage se fait par rayonnement du suscepteur vers les matériaux étudiés.
- Un creuset en graphite, en tungstène ou en UO_2 pour contenir les matériaux

- Une cloche thermique en graphite poreux pour atténuer les pertes de chaleur par rayonnements.

L'instrumentation du four VITI, qui peut être visualisée sur la *Figure 5-1*, est composée des éléments suivants :

- Un pyromètre pour la mesure de température du creuset. La visée se fait à travers un hublot et une série d'orifices aménagés dans les matériaux réfractaires.
- Un pyromètre pour la mesure de température du mélange étudié. La visée se fait par le haut de l'enceinte à travers un hublot.
- Un capteur de pression.

L'acquisition des données est faite à l'aide d'un système d'acquisition National Instruments, couplé au logiciel Labview.

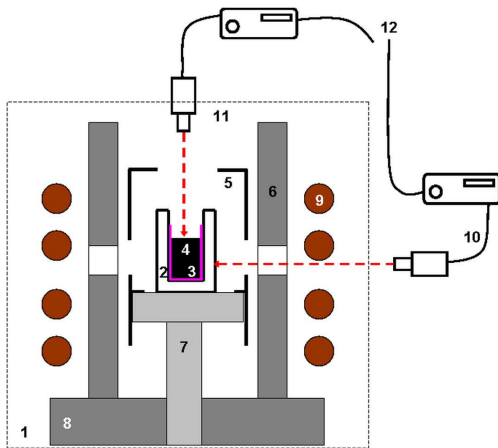


Figure 5-1: Description schématique du montage expérimental : (1) Enceinte VITI, (2) Creuset, (3) Revêtement protecteur du creuset si le creuset graphite est utilisé, (4) Charge : matériaux étudiés, (5) Suscepteur, (6) Cloche thermique, (7) Support pour le creuset et le suscepteur, (8) Support pour la cloche thermique, (9) Inducteur, (10) Pyromètre, mesure de T_{creuset} , (11) Pyromètre, mesure de T_{charge} , (12) Système d'acquisition



Figure 5-2: Vue d'ensemble de l'enceinte VITI



Figure 5-3: Générateur VITI - 24 kW - Fréquence : 23 kHz



Figure 5-4: Coffrets d'adaptation VITI



Figure 5-5: Inducteur VITI et la cloche thermique



Figure 5-6: Élément chauffant VITI (suscepteur)

5.1.2. Procédure d'essai

5.1.2.1. Préparation de la charge avant l'essai

La charge, composée du mélange étudié UO_2 – matériau sacrificiel, est préparée à partir des poudres fines. Le dioxyde d'uranium utilisé contient de l'uranium appauvri, c'est-à-dire que l'isotope fissile ^{235}U était présent seulement à hauteur de 0,22 % en masse contre 0,71 % pour l'uranium naturel. Les caractéristiques des poudres utilisées figurent en Annexe A14. Les poudres sont mélangées dans un mortier en céramique pendant 5 min. Ensuite, le mélange est introduit dans le creuset. La masse de la charge se situe entre 8 et 10 g. Du fait de l'utilisation d'uranium (même appauvri) la manipulation de la charge se fait en prenant un certain nombre de précautions : port d'une tenue adaptée (combinaison coton, combinaison tyvek, double paire de gants, masque respiratoire muni d'une cartouche) et contrôle régulier de la non contamination.

5.1.2.2. Essai de chauffage

Avant chaque essai, l'enceinte VITI, étanche, est purgée cinq fois (cycles de mise en vide primaire et de remplissage de l'enceinte avec l'argon) afin d'évacuer l'oxygène résiduel. Le creuset contenant le mélange étudié est chauffé sous un flux d'argon de 5 L/min jusqu'à la température souhaitée. La montée en température est suffisamment lente, souvent de l'ordre de 2 h, afin que le chauffage soit homogène au sein de la charge. La pression de l'enceinte VITI est tout au long de l'essai de $1,8 \cdot 10^5$ Pa. En fin d'essais, le générateur du système d'induction est coupé, ce qui génère un refroidissement rapide du creuset, de l'ordre de 500 °C/min.

La procédure d'essai détaillée est décrite en Annexe A15.

5.1.2.3. Préparation des échantillons après l'essai pour analyses

Une fois refroidi, le creuset est récupéré et préparé pour les analyses post-test dans les boîtes à gants du LMA. Les analyses réalisées sont faites par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une analyse dispersive en énergie EDX et par diffraction des rayons X (DRX) en configuration de Bragg. Ces appareils seront décrits plus en détails dans le paragraphe 5.3. Le creuset est découpé en deux, ce qui permet de visualiser le mélange fondu après l'essai, ainsi que l'interface entre le creuset et le mélange. Une moitié de la charge fondue est enrobée dans une résine époxy et polie pour les observations au MEB. Ce traitement est nécessaire pour pouvoir réaliser les observations sans contaminer le microscope. La deuxième moitié

de la charge est finement broyée pour des analyses par DRX. L'analyse des poudres contenant l'uranium est faite dans un porte-échantillon en silice muni d'un dôme (également en silice) afin de ne pas contaminer l'appareil de mesures.

5.2. Mise au point technologique

5.2.1. Mesures de températures

5.2.1.1. Moyens de mesure de température

Les essais mettant en jeu le dioxyde d'uranium et d'autres matériaux réfractaires nécessitent des moyens de mesure capables d'atteindre de très hautes températures. La mesure de température par pyrométrie est adaptée à ce type d'essais. Les deux pyromètres utilisés sont des pyromètres bichromatiques de marque IMPAC ISQ – LO avec des longueurs d'onde de travail de 0,90 μm et de 1,04 μm . Leur domaine de fonctionnement se situe entre 1250°C et 3300°C. L'incertitude liée à la mesure (donnée constructeur) est de $\pm 35^\circ\text{C}$. Le premier pyromètre permet la mesure de la température extérieure du creuset et le deuxième celle de la charge à l'intérieur du creuset.

L'avantage de ce type de pyromètres par rapport au pyromètre monochromatique est l'affranchissement partiel du problème lié à l'émissivité du matériau. En effet, la température étant estimée avec un rapport de deux signaux de longueurs d'ondes très proches, la mesure permet de tenir compte d'un rapport d'émissivité considéré constant, proche de 1, au lieu de l'émissivité du matériau qui varie en fonction de nombreux paramètres du travail (longueur d'onde, état de surface du matériau, l'angle de mesure, la pureté du hublot que le signal traverse, ...). La valeur du rapport d'émissivité a été fixée à 1 lors de toutes les mesures (réglage sur le pyromètre). La pertinence de ce choix a été vérifiée pour les deux mesures de température.

En ce qui concerne la visée sur le côté du creuset, le chemin optique pour la mesure de la température extérieure du creuset passe par les orifices aménagés dans la cloche thermique et le susceptible avant d'atteindre la paroi du creuset (voir schéma de la *Figure 5-1*), subissant ainsi l'effet de corps noir. Un corps noir est un objet idéal qui absorberait toute l'énergie électromagnétique qu'il recevrait, sans en réfléchir ni en transmettre. Il est simulé expérimentalement par une cavité sphérique avec un petit orifice. La cloche thermique en graphite ressemble à un corps noir sauf que sa forme est cylindrique. La formule de Gouffé [5.3] permettant le calcul de l'émissivité apparente au sein d'une cavité non sphérique ε_g est applicable à cette cloche thermique cylindrique. Cette formule est la suivante :

$$\varepsilon_g = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\varepsilon_s} - 1 \right) \frac{A_0}{4\pi \cdot a^2}} \left[1 + (1 - \varepsilon_s) \left(\frac{A_0}{S} - \frac{A_0}{\pi \cdot l^2} \right) \right]$$

avec A_0 : surface de l'orifice (= 80 mm²), a : rayon de la cavité (= 24 mm), S : surface de la cavité (= 17000 mm²), l : hauteur de la cavité (= 100 mm), ε_s : émissivité du matériau de la cavité.

La cloche thermique est en graphite poreux. Les émissivités précises aux longueurs d'onde 0,90 μm et de 1,04 μm n'ont pas été trouvées dans la littérature. En général, pour des longueurs d'onde proches de 1 μm , l'émissivité du graphite est comprise entre 0,800 et 0,950 [5.4]. Si l'on prend l'exemple du graphite « Speer Grade 866 S » (qui n'est pas le graphite utilisé pour la cloche thermique), à 1400°C, ses émissivités sont de 0,898 et 0,935 pour les longueurs d'onde respectives de 0,83 et 1,08 μm . Si l'on applique la formule de Gouffée au graphite donné en exemple dans la configuration de la visée sur le côté du creuset à travers la cloche thermique, les deux émissivités apparentes peuvent être arrondies à 0,999, ce qui conduit à un rapport d'émissivités qui tend fortement vers 1,00 (au lieu de 0,96 sans l'effet du corps noir). Ainsi, l'incertitude sur la mesure de la température sur le côté du creuset liée au matériau, définie par la formule suivante peut être négligée pour tous les

essais : $\frac{1}{T_{\text{vraie}}} = \frac{1}{T_{\text{mesurée}}} - \frac{\lambda_1 \lambda_2}{c_2 (\lambda_1 - \lambda_2)} \ln\left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right)$ avec λ_1 et λ_2 les deux longueurs d'ondes émises par le pyromètre, $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ le rapport d'émissivités correspondant aux deux longueurs d'onde et c_2 seconde constante de Planck de luminance égale à $1,4388 \cdot 10^{-2}$ [5.5]

Seule l'incertitude de $\pm 35^\circ\text{C}$ liée à la mesure est ici à prendre en compte.

Concernant la visée par le haut creuset, le chemin optique est dirigé directement sur la charge contenue dans le creuset (voir schéma de la *Figure 5-1*). Si l'on applique la formule de Gouffé, le creuset serait la cavité avec l'orifice qui coïnciderait avec le diamètre du creuset. Les dimensions nécessaires pour la formule de Gouffé seraient les suivantes : $A_0 = 500 \text{ mm}^2$, $a = 15 \text{ mm}$, $S = 3000 \text{ mm}^2$ et $l = 25 \text{ mm}$. On suppose que le matériau de la charge serait présent sur les parois internes du creuset en plus du fond du creuset. Le calcul des émissivités apparentes sous l'effet du corps noir est réalisé à titre d'exemple à partir de l'alumine Al_2O_3 qui a été présélectionnée en tant que matériau sacrificiel de base pour le récupérateur de corium. Pour l'alumine, les émissivités à la longueur d'onde de 1 μm se situent entre 0,10 et 0,25 [5.4]. Si l'on considère la poudre d'alumine frittée pure à 99,9%, son émissivité à 1000°C est de 0,104 pour $\lambda = 1,00 \mu\text{m}$. Ainsi, après l'application de la formule de Gouffé, l'émissivité apparente pour la configuration par le haut du creuset dans le cas de l'alumine serait de 0,208 pour $\lambda = 1,00 \mu\text{m}$. L'émissivité apparente est légèrement augmentée mais reste très éloignée de 1 : l'effet du corps noir ne peut donc pas être pris en compte pour la mesure par le haut du creuset. Par contre du fait de l'utilisation du pyromètre bichromatique, le rapport des émissivités aux longueurs d'ondes de 0,90 μm et 1,04 μm peut être toujours considéré égal à un. En effet, entre $\lambda = 1,00 \mu\text{m}$ et $\lambda = 3,09 \mu\text{m}$ l'émissivité de l'alumine passe seulement de 0,104 à 0,109 [5.4]. Ainsi, on peut considérer que l'émissivité de cette alumine est constante entre $\lambda = 0,90 \mu\text{m}$ et $\lambda = 1,04 \mu\text{m}$. L'incertitude de $\pm 35^\circ\text{C}$ liée à la mesure de température reste la seule incertitude à prendre en compte.

Un autre calcul a été effectué avec de l' UO_2 dans le creuset : d'après [5.4], l'émissivité de l' UO_2 serait égale à 0,51 pour $\lambda = 0,65 \mu\text{m}$ à 2100°C. En appliquant la formule de Gouffé, l'émissivité apparente de l' UO_2 serait égale à 0,69 pour $\lambda = 0,65 \mu\text{m}$, ce qui est plus proche de l'émissivité égale à un que pour l'alumine. On s'attend de plus de se rapprocher de l'unité pour $\lambda = 1 \mu\text{m}$ car l'émissivité croît avec la longueur d'onde.

On note que la nature du creuset n'intervient pour aucune des deux mesures de température pendant les essais avec charge (grâce à la cloche en graphite pour la

mesure sur le côté et car le pointé du pyromètre est fait sur la charge et non sur le creuset pour la mesure par le haut du creuset).

Au cours de la campagne d'essais on considère que la mesure de la température sur le côté extérieur du creuset est celle qui est la plus correcte car le creuset ne subit pas de changements d'état et est l'objet de l'effet de corps noir.

Le mesure par le pyromètre visant la charge à l'intérieur du creuset par le haut semble être plus perturbée à cause des émissions gazeuses éventuelles ou encore des changements d'état modifiant l'état de surface de la charge (passage solide → liquide et inversement). Cependant cette mesure est nécessaire pour détecter le moment de la fusion et de la solidification de la charge qui se traduit par des changements dans la pente de la courbe de température.

5.2.1.2. Qualification du four

Les essais de qualification ont pour l'objectif de déterminer la capacité du chauffage du four VITI dans la configuration des essais pour l'étude d'interactions entre les matériaux et d'établir une correspondance entre les températures à l'extérieur et à l'intérieur du creuset vide. Les différentes étapes de cette qualification sont les suivantes:

- Vérification de l'homogénéité du chauffage au milieu de l'inducteur
- Détermination de la correspondance $T_{\text{côté du creuset}} - T_{\text{intérieur du creuset}}$
- Détermination de la température maximale dans le creuset à vide
- Etalonnage avec un matériau dont la température de fusion est connue

5.2.1.2.1 *Vérification de l'homogénéité du chauffage au milieu de l'inducteur*

Le schéma expérimental correspondant à la détermination de la température la plus élevée située au milieu de l'inducteur est représenté sur la *Figure 5-7*.

Pour des raisons techniques (visibilité nécessaire du point le plus chaud par le faisceau du pyromètre), le point le plus chaud est recherché entre $D = 205$ et 225 mm, avec "D" la distance mesurée entre le bas du creuset et le fond de l'enceinte VITI (référence fixe). Un thermocouple de type C (en alliages tungstène – rhénium permettant de mesurer la température jusqu'à 2320°C), positionné à l'intérieur du support de sorte que son extrémité soit placée à 1 mm sous la surface du fond du creuset, est utilisé pour la mesure de la température. Ce moyen de mesure par contact présente l'avantage d'être indépendant de la nature de la source chaude. En faisant glisser l'ensemble support – creuset – susceptible au milieu de l'inducteur, l'endroit où la température est la plus élevée au fond du creuset peut être déterminé.

L'évolution de la température du thermocouple en fonction de la position du creuset, pour une consigne du générateur fixée à 28% (pourcentage de la valeur maximale de l'intensité que l'on impose au générateur), est représentée sur la *Figure 5-8*. Il est notable que la position verticale du creuset entre $D = 205$ et 225 mm n'a quasiment pas d'influence sur la température mesurée par le thermocouple. En effet, la température varie seulement entre 1829 et 1837°C , soit une variation de $\pm 4^{\circ}\text{C}$ autour de la valeur moyenne. L'écart de température est inférieur à l'erreur de

mesure induite par la pyrométrie de 35°C, le moyen de mesure utilisé lors des essais. Ainsi, lors des essais, le creuset pourra être positionné de manière aléatoire entre $D = 205$ et 225 mm : le chauffage est homogène au milieu de l'inducteur.

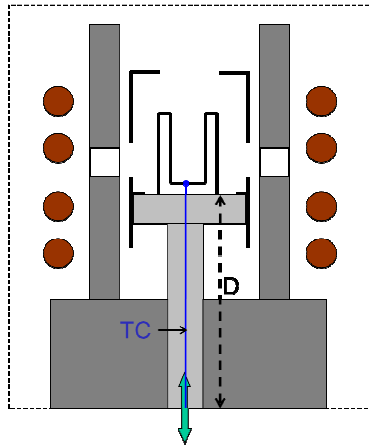


Figure 5-7: Schéma expérimental pour la qualification en température du four VITI

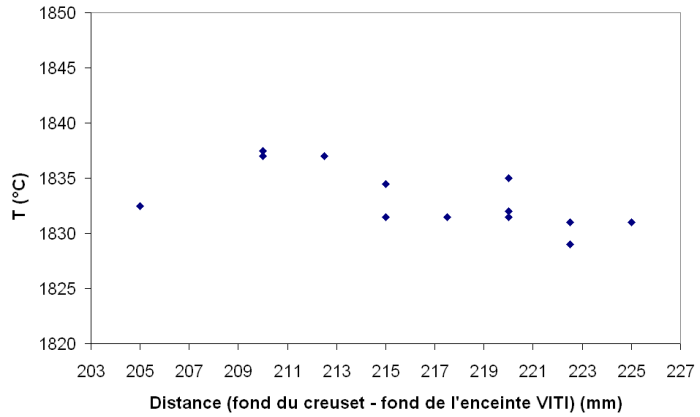


Figure 5-8: Courbe l'essai de chauffage dans VITI à blanc, visant la localisation du point le plus chaud, représentant l'évolution de la température en fonction de la distance D (bas du creuset - fond de l'enceinte VITI)

5.2.1.2.2 Correspondance entre $T_{\text{côté du creuset}}$ et $T_{\text{fond du creuset}}$

Avant de commencer les essais d'interaction entre l' UO_2 et les différents matériaux sacrificiels, il est nécessaire d'effectuer un étalonnage de la mesure de la température. Le schéma expérimental de cet étalonnage est représenté sur la Figure 5-9. Il est réalisé à vide, dans un creuset en graphite.

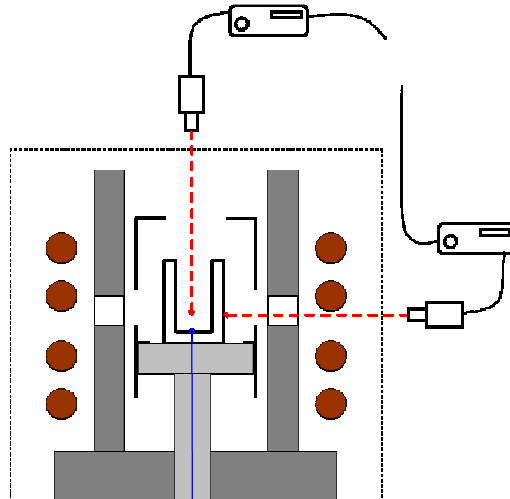


Figure 5-9: Schéma expérimental pour la qualification en température du four VITI avec le pyromètre

Sur la Figure 5-10 est représentée la température mesurée par la pyrométrie sur le côté du creuset en fonction de la température mesurée par le thermocouple au niveau du fond du creuset en graphite vide. D'après ce graphe, les températures mesurées par la pyrométrie coïncident parfaitement jusqu'à 2000°C avec la mesure donnée par le thermocouple. En effet la faible différence observée est inférieure à

l'incertitude de la mesure par pyrométrie qui est de $\pm 35^\circ\text{C}$: elle peut donc être négligée. Au-delà de 2000°C , une différence d'environ 100°C par rapport à la courbe $T = f(T)$ est observée. Cette différence pourrait être due à la dégradation inattendue du thermocouple observée au démontage après l'essai de qualification.

Au-delà de 2300°C , seules les températures données par les pyromètres peuvent être mesurées. Elles sont représentées en fonction de la consigne du générateur sur la *Figure 5-11*. Ces températures sont très proches même si l'écart entre elles est plus important à ces très hautes températures : il est de 70°C à 2800°C . Cet écart est néanmoins acceptable, sachant que chacune des deux températures a été mesurée avec une incertitude de $\pm 35^\circ\text{C}$.

Cet essai permet également de déterminer la température maximale qui peut être atteinte avec un creuset en graphite vide. Pour des raisons de sécurité électrique (risque de disjonction), il ne faut pas dépasser 90 % de la consigne du générateur.

La température maximale mesurée par le pyromètre est de 2770°C à 100% de consigne du générateur et celle à 90% est de 2580°C (Voir *Figure 5-11*). Mais cette température pourrait être surestimée car la cloche thermique rayonne beaucoup à si haute température ce qui contribue probablement au signal détecté par le pyromètre. Ce sont d'ailleurs ces pertes par rayonnements (en T^4) qui donnent à la courbe de température l'allure d'une demi-parabole, la puissance injectée étant fonction du carré de la consigne du générateur.

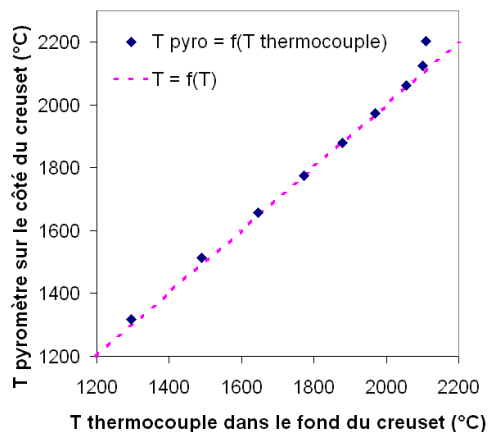


Figure 5-10: Comparaison entre l'évolution de la température mesurée par thermocouple au fond du creuset et la température mesurée par pyrométrie sur le côté du creuset

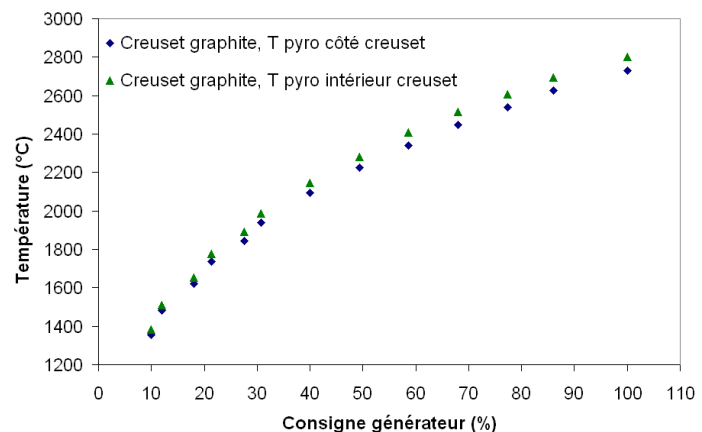


Figure 5-11 : Comparaison entre l'évolution de la température mesurée par pyrométrie au fond du creuset et la température mesurée par pyrométrie sur le côté du creuset, en fonction de la consigne du générateur

5.2.1.2.3 Etalonnage de la mesure avec l'alumine

Un deuxième étalonnage a été réalisé afin de vérifier la valeur de la mesure de la température par rapport à un point invariant. Ce paragraphe permet également de décrire un tracé type de températures enregistré au cours d'un essai de fusion d'un matériau (*Figure 5-12*).

Le matériau étalon utilisé est l'alumine Al_2O_3 . Dans le *Tableau 3-2* du Chapitre 3, la température de fusion de l'alumine de 2072°C a été reportée. Cependant d'autres

valeurs figurent sur les diagrammes des phases $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$: 2042°C (*Figure 3-3*), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$: $\approx 2040^\circ\text{C}$ (*Figure 3-4*), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RE}_2\text{O}_3$: 2054°C (*Figure 3-5*) ou encore $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{UO}_2$: $\approx 2040^\circ\text{C}$ (*Figure A2-3*).

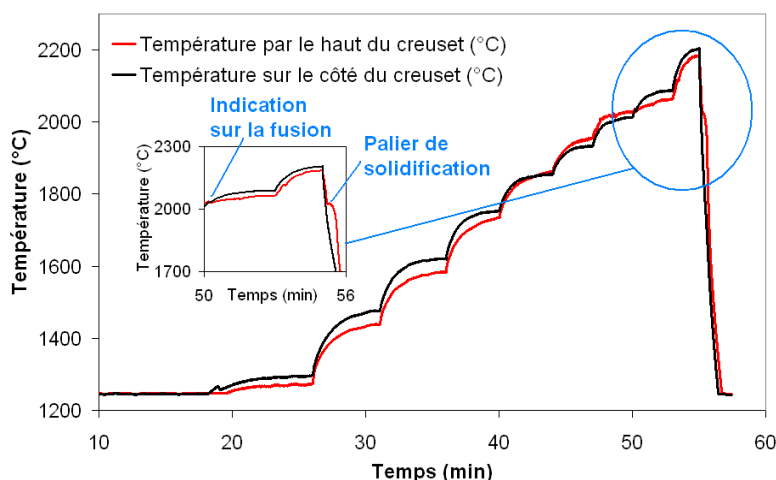


Figure 5-12 : Tracé de températures de l'essai d'étalonnage par l'alumine en fonction du temps et la consigne générateur. A droite zoom sur la partie faisant apparaître le palier de solidification.

La poudre d'alumine pure est chauffée jusqu'à 2200°C dans un creuset en tungstène. On verra dans le paragraphe 5.2.3 que la mesure de température sur le côté du creuset en tungstène peut être considérée comme fiable. La *Figure 5-12* représente le tracé de températures en fonction de la durée de l'essai. La température du chauffage augmente en fonction de la consigne donnée au générateur. Ce type de graphe sera obtenu lors de tous les essais de chauffage de matériaux.

Au refroidissement, la courbe relative à la température de la charge mesurée par le haut du creuset présente un palier de solidification. Ce palier est dû au changement d'état à température constante, de l'état liquide de la charge à son état solide. La température du palier de solidification mesurée lors de cet essai de fusion de l'alumine pure est de 2030°C. Si l'on tient compte de l'incertitude de mesure de $\pm 35^\circ\text{C}$, cette température est proche des températures reportées par la littérature.

Il a été vu précédemment que la mesure par le haut du creuset est moins fiable que la mesure sur le côté du creuset. Cependant, cette mesure par le haut est dans le cas de cet essai très proche de la mesure par le côté du creuset (différence inférieure à l'incertitude de la mesure) et elle n'est pas du tout perturbée. Il est possible de considérer que l'équilibre dans le mélange a été atteint et donc de faire confiance à la température mesurée par le haut, d'autant plus que la valeur mesurée correspond aux valeurs de la littérature. Ainsi, par la suite, lors de tous les essais, la valeur du palier de solidification de la courbe de température mesurée par le haut du creuset sera considérée comme vraie, dans le cas d'une courbe avant le refroidissement non perturbée et proche de la mesure par le côté du creuset.

Il est intéressant de remarquer qu'au chauffage, la courbe relative à la mesure par le côté du creuset présente un petit palier au chauffage, également à 2030°C. Ce palier témoigne de la fusion à température constante qui se reflète sur la température du creuset.

5.2.2. Mesures des gaz

5.2.2.1. Gestion des gaz lors des essais dans VITI

Pour la gestion des gaz, l'installation VITI est équipée d'un capteur de pression permettant de connaître à tout moment la pression dans l'enceinte. L'enceinte n'est pas conçue pour résister à une forte surpression : la pression maximale autorisée est de $2,5 \cdot 10^5$ Pa. Si la pression limite est atteinte, une membrane de sécurité éclate, permettant l'évacuation des gaz par la ventilation nucléaire. Au cours des essais, pour des raisons de sécurité et pour éviter l'éclatement de la membrane, la pression est fixée entre $1,7$ et $2 \cdot 10^5$ Pa. Une pression supérieure à la pression atmosphérique est souhaitable pour se rapprocher le plus possible des conditions du réacteur (pression de l'ordre de quelques 10^5 Pa).

Egalement pour des raisons de sécurité, afin d'éviter une montée en pression incontrôlée au cours des chauffages, les essais sont faits sous le balayage d'un gaz neutre : l'argon. L'argon est utilisé car une atmosphère oxydante (air) n'est pas souhaitée. En effet, dans un réacteur RNR-Na, l'oxygène est exclu du système à cause de la présence du sodium. Le contrôle de la pression dans l'enceinte est fait à l'aide d'un déverseur. Le déverseur un régulateur de pression muni d'un manomètre, réglé à la pression souhaitée. Lorsque cette pression est dépassée, le déverseur s'ouvre, laissant échapper les gaz en surplus, et se referme lorsque la pression souhaitée est de nouveau atteinte.

Un régulateur de débit des gaz est placé à l'entrée de l'enceinte. Le débit d'argon est fixé à 5 L/min au cours des essais. La volonté a été de choisir un débit de gaz le plus faible possible pour se rapprocher d'une configuration statique (en opposition aux essais sous le balayage d'un gaz), qui est une condition nécessaire à l'équilibre thermodynamique. A la sortie du déverseur, un débitmètre permet la mesure du débit du gaz sortant de l'enceinte (et donc de détecter des relâchements importants de gaz).

5.2.2.2. Etude des gaz relâchés au Département de Physico-Chimie du CEA Saclay

Il a été vu dans le Chapitre 4, où des calculs thermodynamiques dans le système $\text{UO}_2 - \text{Acier} - \text{B}_4\text{C}$ ont été présentés, qu'une importante production de gaz devrait avoir lieu lors de l'interaction entre l' UO_2 et le B_4C . D'après ces calculs, ces gaz sont supposés contenir majoritairement du monoxyde de carbone CO et des oxydes de bore BO et B_2O_3 . Sur la plate-forme expérimentale PLINIUS dont l'installation VITI fait partie, les moyens de mesure ne sont pas adaptés à l'analyse des gaz in situ à haute température.

Les études des gaz produits lors de l'interaction $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C}$ sont réalisées au CEA de Saclay, au Département de Physico-Chimie (DPC), au Laboratoire de Modélisation, de Thermodynamique et de Thermochimie (LM2T). Ce laboratoire possède l'installation NERMAG qui est un spectromètre de masse à haute température, couplé à une cellule d'effusion de Knudsen [5.6]. L'installation est schématisée sur la Figure 5-13.

En utilisant la cellule d'effusion de Knudsen il est possible d'ioniser un matériau et de générer ainsi un jet moléculaire en équilibre thermodynamique avec la phase condensée. La phase vapeur est assimilée à un gaz parfait.

La température maximale de chauffage (four joule à résistor de tungstène) est de 2150°C. Le spectromètre de masse permet d'analyser le jet moléculaire en identifiant les différentes espèces (i) dans la phase gazeuse par rapport à leur masse molaire et en mesurant leur pression partielle. Pour cela, les intensités ioniques (I_i) de faisceaux moléculaires formés en phase vapeur sont mesurées. La pression de l'espèce gazeuse p_i en équilibre avec la phase condensée est déterminée à partir de la relation ($p_i \cdot S_i = I_i \cdot T$), avec S_i la sensibilité du spectromètre et T la température.

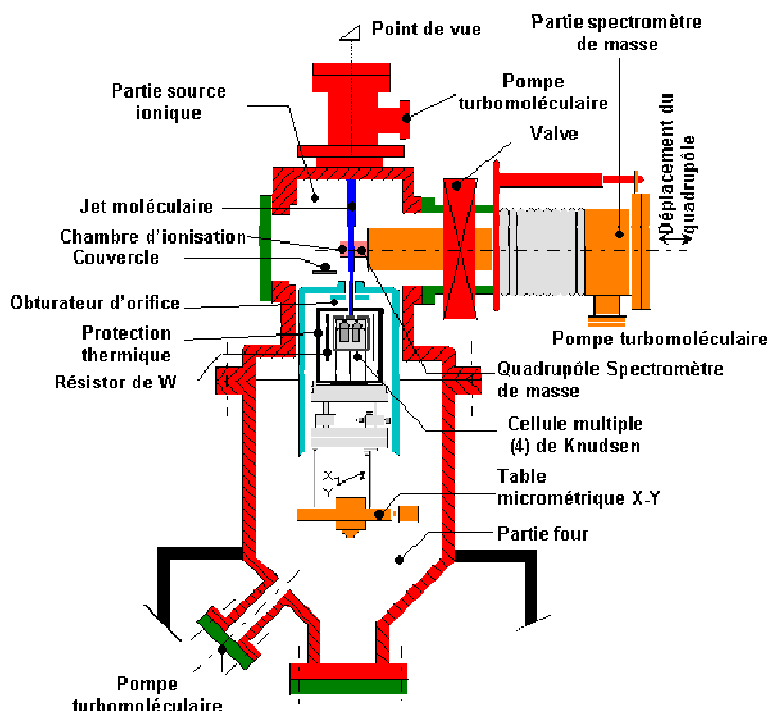


Figure 5-13 : Installation NERMAG : Spectromètre de masse à haute température couplé à une cellule d'effusion de Knudsen

5.2.3. Les différents creusets utilisés

5.2.3.1. Creuset en graphite

La description des creusets en graphite utilisés figure en Annexe A14.

5.2.3.1.1 *Nécessité d'un revêtement protecteur*

On a vu précédemment que le creuset en graphite est le creuset de référence pour le four VITI. Le graphite est un matériau très répandu et économique, capable de résister à de très hautes températures, jusqu'à 3650°C. Il s'agit cependant d'un très puissant réducteur, ce qui pose problèmes lors de son emploi en tant que creuset pour des mélanges contenant des oxydes, tels qu' UO_2 . Ainsi, un revêtement, dont le rôle serait d'isoler les parois du creuset en graphite du corium des réacteurs RNR-Na, a été envisagé. Ce revêtement a été sélectionné en s'inspirant des travaux effectués dans le cadre des études sur le corium des réacteurs à eau [5.7], faites à l'IAE NNC RK (Institute of Atomic Energy, National Nuclear Center) au Kazakhstan. Comme le LMA, ce laboratoire a recours à la technique de chauffage par induction pour faire fondre les constituants du corium. Leur four est entièrement constitué

d'éléments en graphite, le creuset compris. Les problèmes d'interaction entre le creuset en graphite et la charge simulant le corium sont donc les mêmes qu'au LMA.

Le corium de base des réacteurs à eau est composé de dioxyde d'uranium UO_2 , de zircone ZrO_2 et de zirconium Zr . Des essais de fusion de ces matériaux en différentes proportions dans des creusets en graphite ont été réalisés à l'IAE NNC RK. La plupart du temps, une interaction entre la charge et le creuset a été observée, sauf avec une proportion plus élevée en zirconium (corium fortement sous-stœchiométrique en oxygène). Dans ce cas, les analyses post-test ont mis en évidence la formation d'une phase intermédiaire en carbure de zirconium ZrC entre le creuset et la charge (*Figure 5-14*).

Par la suite, le revêtement en carbure de zirconium a été appliqué préalablement sur les parois internes des creusets en graphite pour tous les essais suivants réalisés à l'IAE NNC RK. Ce revêtement a montré une très bonne résistance aux mélanges $\text{UO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Zr}$, jusqu'à 2800°C . L'idée d'utiliser ce revêtement a été reprise au LMA [5.8].

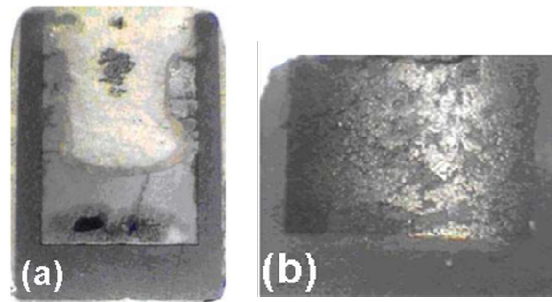


Figure 5-14 : Creuset en graphite après l'essai de fusion du corium relatif aux réacteurs à eau avec une proportion plus élevée de zirconium, réalisé à l'IAE NNC RK. (a) Section longitudinale laissant apparaître la charge dans le creuset. Aucune interaction du creuset avec la charge n'est visible. (b) Creuset après l'enlèvement de la charge avec le dépôt brillant en carbure de zirconium.

5.2.3.1.2 Réalisation du dépôt protecteur en ZrC

Un revêtement en ZrC est appliqué sur les parois internes des creusets en graphite dans l'installation VITI. Pour cela, l'intérieur du creuset est tapissé par une feuille métallique de zirconium, de $25\ \mu\text{m}$ d'épaisseur et de température de fusion⁴ égale à 1852°C . Le creuset est ensuite porté à 2000°C en 10 min et maintenu à cette température pendant 10 min. Le chauffage est fait sous atmosphère réductrice, sous un balayage d' $\text{Ar} + 4\% \text{H}_2$ à 30 L/min pour éviter l'oxydation de la feuille de zirconium. La pression de l'enceinte est maintenue tout au long de l'essai à $1,8 \cdot 10^5\ \text{Pa}$.

Le carbure de zirconium se forme sur la surface interne du creuset par mouillage réactif, dont le principe est représenté sur la *Figure 5-15*. En effet, une fois la température de fusion de zirconium atteinte, la réaction a lieu par diffusion du carbone à l'intérieur de la couche de zirconium fondu. Le sens de diffusion est confirmé par la micrographie optique de la *Figure 5-16*, où le revêtement de ZrC s'est formé sur la surface de la paroi du creuset. Cette réaction est quasi-instantanée.

⁴ Donnée fournisseur Alfa Aesar

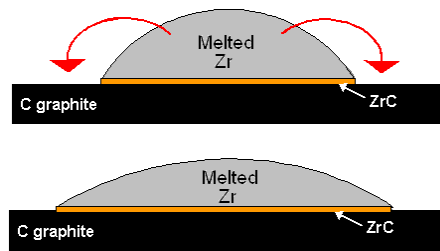


Figure 5-15 : Schéma de principe de la formation de la couche de ZrC par mouillage réactif

Le revêtement obtenu est uniforme, de même épaisseur que la feuille de zirconium initiale. Ce revêtement peut être visualisé sur la *Figure 5-17*. La réussite du dépôt est conditionnée par un bon contact initial entre la feuille de zirconium et les parois du creuset et par une montée rapide en température qui permet d'éviter la carburation du zirconium à l'état solide.

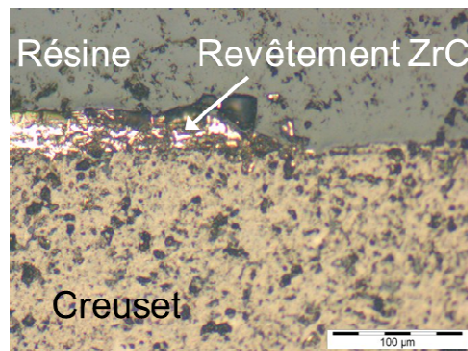


Figure 5-16 : Photo de la surface du creuset avec son revêtement en ZrC prise au microscope optique. Le revêtement se forme par diffusion du carbone dans le zirconium car le revêtement s'est formé au-dessus de la surface du creuset

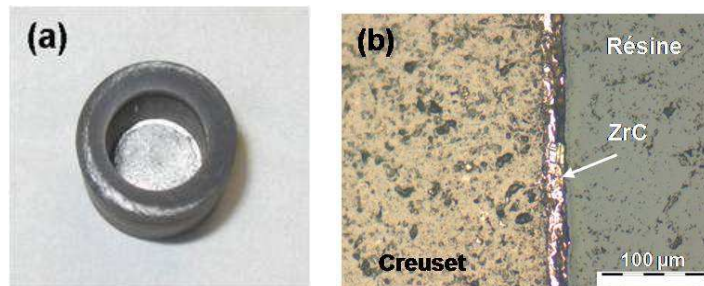


Figure 5-17 : Creuset graphite avec son revêtement en ZrC. Le diamètre externe du creuset est de 25 mm (a) Vue du haut du creuset avec le revêtement à l'intérieur. (b) Revêtement observé au microscope optique, de 25 µm d'épaisseur.

Le revêtement a été analysé par diffraction des rayons X. Le résultat de cette analyse est représenté sur la *Figure 5-18*. Le revêtement est entièrement composé de carbure de zirconium ZrC. Aucun pic de zirconium n'est présent sur le spectre. Le pic de carbone est dû au creuset en graphite situé sous le revêtement.

5.2.3.1.3 La tenue du revêtement en ZrC

Plusieurs essais ont été réalisés avec des creusets en graphite munis d'un revêtement en ZrC. La tenue du revêtement en ZrC est discutée en détails en Annexe A16. Il peut être conclu que le revêtement en ZrC résiste seulement aux mélanges de type $(U_x, Zr_y)O_{2-z}$ car ces derniers sont saturés en élément zirconium. L'acier inoxydable dissout progressivement le revêtement à partir de 1450°C. Au contact avec le mélange contenant initialement UO_2 et B_4C , le revêtement est dissout par le B_4C et/ou la phase intermédiaire formée à l'état solide B_4U aux alentours de 2200°C. Concernant les mélanges tout oxyde, leur compatibilité avec le revêtement ZrC a été attendue par analogie avec le corium des réacteurs à eau $(U_x, Zr_y)O_{2-z}$. Néanmoins, le revêtement résiste au mélange $UO_2 - Al_2O_3$ seulement jusqu'à environ 1900°C et réagit avec Eu_2O_3 pour former un oxyde mixte $Eu_{0,2}Zr_{0,8}O_{1,9}$.

Afin de palier à cette mauvaise tenue du revêtement conduisant à la pollution des charges par les éléments Zr et C, d'autres matériaux des creusets ont dû être utilisés. A priori, la nature du creuset ne devrait pas avoir d'influence sur le chauffage de la charge car le couplage de l'induction se fait sur le susceptible (qui reste toujours le même, en graphite) qui chauffe le creuset – et donc la charge – par rayonnement. De plus, la cloche thermique permet d'être en configuration de corps noir.

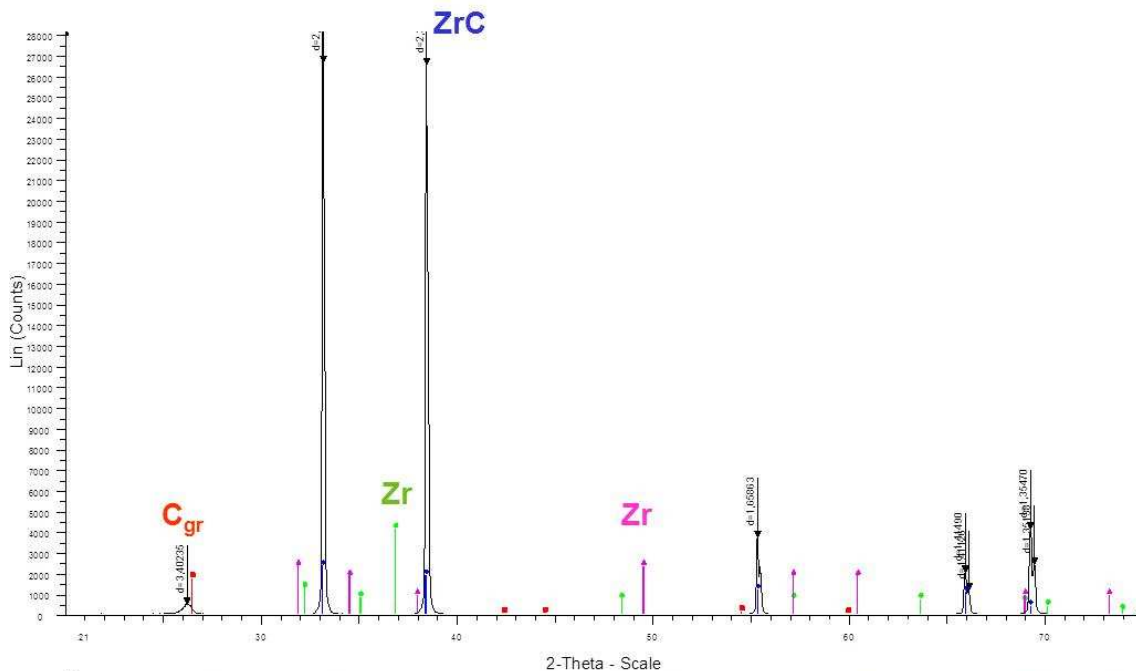


Figure 5-18 : Spectre DRX du revêtement en carbure de zirconium. Le revêtement est du ZrC pur. Il n'y a plus de trace de zirconium : tout le zirconium a réagi.

5.2.3.2. Creuset tungstène

Le tungstène est un métal très utilisé pour des expériences à haute température car son point de fusion est très élevé, égal à 3420°C. Il n'a pas été retenu au départ en tant que matériau pour le creuset dans l'optique d'essais $UO_2 - B_4C -$ Acier. En effet

les métaux (donc l'acier) forment avec le tungstène des eutectiques et des péritectiques à bas point de fusion. A titre d'exemple un eutectique existe sur le diagramme des phases Fe – W à 1529°C. La description des creusets en tungstène utilisés figure en Annexe A14.

Afin de qualifier le creuset en tungstène, une correspondance à vide entre les mesures de température sur les creusets en tungstène et en graphite est établie. Le graphe de la *Figure 5-19* représente l'évolution de ces températures en fonction de la consigne du générateur. On note que le creuset vide en tungstène utilisé pour la qualification a déjà servi à contenir un mélange solide $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C}$ jusqu'à 2200°C, sans présenter de dégradation visuelle.

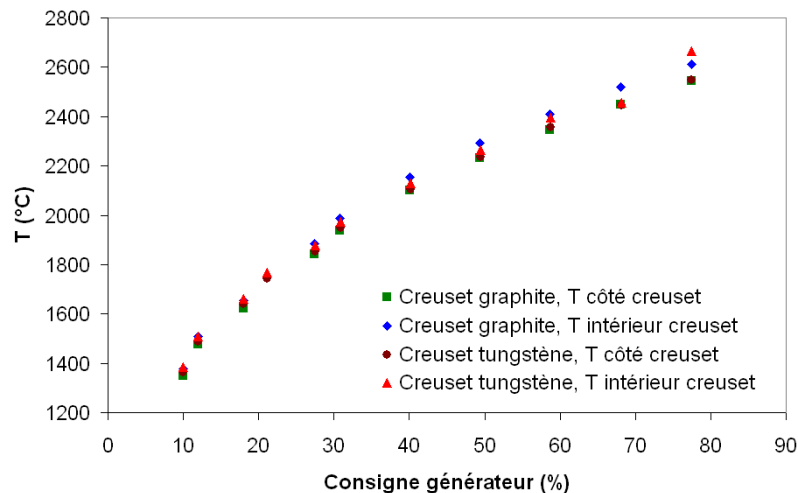


Figure 5-19 : Qualification à vide du creuset en tungstène. Comparaison avec le creuset en graphite.

Une parfaite correspondance existe entre les deux températures mesurées sur les côtés du creuset en graphite et en tungstène. En effet, on a vu précédemment, que le fait de faire passer le chemin optique par des orifices dans la cloche thermique en graphite et le susceptible en graphite avant d'atteindre le creuset induit un effet de corps noir (pour cette mesure de température sur le côté du creuset), et ceci, quel que soit le creuset utilisé. En effet, dans le calcul des émissivités apparentes à l'aide de la formule de Gouffé, principalement l'émissivité de la cloche thermique en graphite poreux intervient. Néanmoins, on peut imaginer que l'émissivité du tungstène intervient (le pyromètre pointe le creuset après être passé par l'orifice de la cloche thermique). A 1923°C, les émissivités de tungstène sont égales à 0,398 et 0,370 pour les longueurs d'ondes respectives de 0,90 μm et 1,04 μm [5.9]. Après l'application de la formule de Gouffé avec $\varepsilon_S = \varepsilon_{\text{tungstène}}$, les émissivités de tungstène apparentes deviennent très proches de 1 pour la mesure de température sur le côté du creuset : elles sont respectivement égales à 0,985 et 0,983. Ainsi, le rapport d'émissivités apparentes est le même pour le graphite et le tungstène, très proche de 1.

Concernant la mesure de température par le haut du creuset, un léger décalage existe entre le creuset en graphite et le creuset en tungstène. Ce décalage, inexistant jusqu'à 1800°C, augmente avec la consigne du générateur au-delà de 2000°C. Jusqu'à 2400°C, il ne dépasse cependant pas l'incertitude de $\pm 35^\circ\text{C}$ induite par la mesure par la pyrométrie à cette dernière température. Ainsi, jusqu'à 2400°C,

la mesure sur tungstène peut être considérée comme correcte. On note bien évidemment que les mesures de température par le haut du creuset seront les mêmes quel que soit le creuset si une même charge est présente à l'intérieur.

Jusqu'à 2450°C, la température mesurée par le haut du creuset en tungstène est inférieure à la température du creuset en graphite. A 2600°C, les deux mesures enregistrées sont inversées. Après le démontage du four, la fusion du creuset en tungstène est constatée, alors que la température de fusion théorique du tungstène est de 3420°C. Ainsi, cette montée brusque de température par le haut du creuset est due au changement d'état du creuset (fusion). Comme la fusion du creuset en tungstène a eu lieu entre 2450°C et 2600°C, il est décidé que la température de 2400°C ne doit pas être dépassée lors des essais suivants si le creuset en tungstène est utilisé.

Une analyse DRX a été réalisée au niveau du fond du creuset en tungstène fondu afin de comprendre l'abaissement de la température de fusion de ce dernier. Le spectre correspondant est représenté sur la *Figure 5-20*. Les pics présents sur ce spectre indiquent la formation majoritaire de carbures de tungstène, ainsi que d'un borure de tungstène (minoritaire). Il est donc évident, que la fusion du creuset est due à l'interaction avec le support en graphite et/ou avec le B₄C qui a été précédemment chauffé dans ce creuset.

La plupart des essais présentés dans ce mémoire sont réalisés avec des creusets en tungstène, surtout les essais d'interaction entre UO₂ et les oxydes sacrificiels. Les oxydes sacrificiels ont été présélectionnés de sorte à former un eutectique avec le dioxyde d'uranium à une température inférieure à 2150°C. Dans ce cas, la limite expérimentale fixée à 2400°C ne pose pas de problèmes.

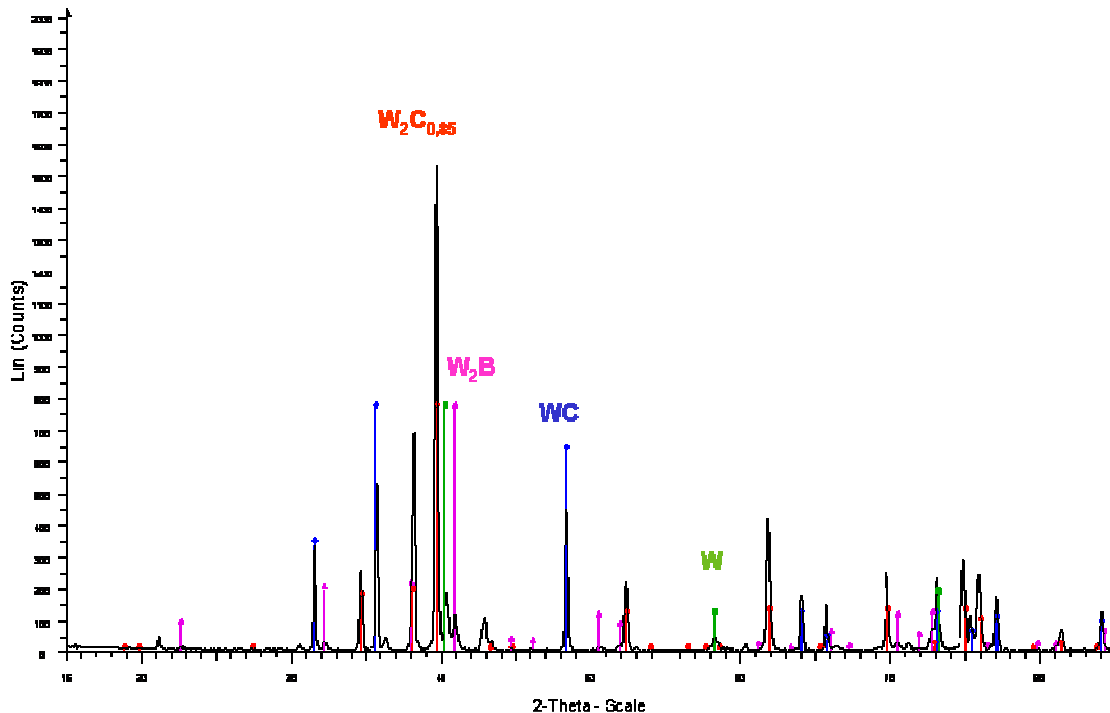


Figure 5-20 : Spectre DRX au niveau du fond du creuset en tungstène fondu

5.2.3.3. Creuset UO_2

Les creusets en UO_2 ont l'avantage, même s'ils sont en partie consommés par la charge, de ne pas apporter de nouveaux éléments dans le système. La description des creusets UO_2 utilisés figure en Annexe A14.

Ces creusets ont été fabriqués sur mesure à notre demande par pressage isostatique à chaud par le Laboratoire des Combustibles Uranium (LCU) du Département d'Etude des Combustibles (DEC) du CEA Cadarache à partir de poudre d' UO_2 . En plus de la qualification à vide de la mesure des températures par pyrométrie, la tenue mécanique de ces creusets à haute température doit être vérifiée.

Deux types de creusets ont été fournis : un à parois épaisses (épaisseur entre 5 et 6 mm) et un à parois fines (épaisseur entre 2 et 3 mm). La qualification à vide est réalisée avec le creuset à parois épaisses. En effet, la probabilité pour que ce type de creuset tienne mécaniquement à haute température est plus élevée que pour le creuset à parois fines.

La Figure 5-21 représente les températures sur le côté et à l'intérieur du creuset UO_2 vide en fonction du % de la consigne du générateur, comparées aux mesures sur un creuset vide en graphite.

Contrairement à ce qui a été vu avec le creuset en tungstène, les températures mesurées avec le creuset en UO_2 ne coïncident pas avec les mesures relatives au creuset en graphite. On remarque cependant que l'écart entre les mesures sur le côté du creuset en graphite et sur le côté du creuset en UO_2 est inférieur à celui relatif aux mesures par le haut des deux creusets. Cet écart est de l'ordre de 60°C , ce qui est acceptable compte tenu de l'incertitude de $\pm 35^\circ\text{C}$ sur chacune des deux mesures. Cette observation n'est pas étonnante car il a été vu précédemment que sur le côté du creuset intervient l'effet de corps noir [5.3].

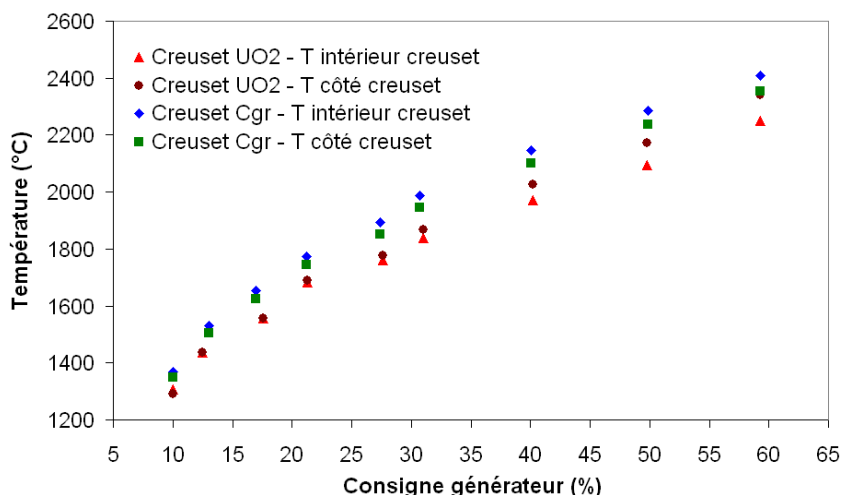


Figure 5-21 : Qualification du creuset UO_2 à vide

Par contre les mesures par le haut des deux creusets présentent un écart beaucoup plus important, de l'ordre de 150°C . En effet, l'effet de corps noir ne s'applique pas pour la mesure de température par le haut du creuset (voir § 5.2.1.1) et donc l'incertitude liée au rapport des émissivités intervient en plus de l'incertitude liée à la mesure de $\pm 35^\circ\text{C}$. Cette différence pourrait s'expliquer également par le fait que le creuset en UO_2 est un moins bon conducteur thermique et électrique que les

creusets en graphite et en tungstène. Calculer l'incertitude liée au rapport d'émissivités n'a pas de sens ici car la visée par le haut est faite pendant les essais en présence de la charge dans le creuset et non à vide. En effet la charge change d'état au cours des essais et peut émettre des gaz ce qui perturbe la mesure de température par le haut. Les mesures par le haut devraient être comparables quel que soit le creuset pour une même charge.

L'essai de chauffage à vide de ce creuset en UO_2 a été arrêté précipitamment vers 2300°C car un changement de pente anormal a été observé en direct sur le tracé des températures en fonction de la durée de l'essai, sur la mesure de température par le haut du creuset. Après le démontage du four, la fusion de la partie inférieure du creuset en contact avec le support en graphite a été observée. L'ensemble support en graphite – creuset en UO_2 peut être visualisé sur la *Figure 5-22*. Le creuset et le support interagissent ensemble, formant un composé d'aspect métallique à l'interface. La partie supérieure du creuset qui n'a pas fondu est cassée en plusieurs morceaux, témoignant d'une mauvaise tenue mécanique du creuset.

A cause de la réduction de l' UO_2 par le graphite, les creusets en UO_2 ne peuvent pas être utilisés pour des essais nécessitant une montée en température supérieure à 2300°C . Ainsi, les essais d'interaction entre UO_2 et B_4C , où une température de 2600°C est visée, ne peuvent pas être réalisés avec ce type de creusets.

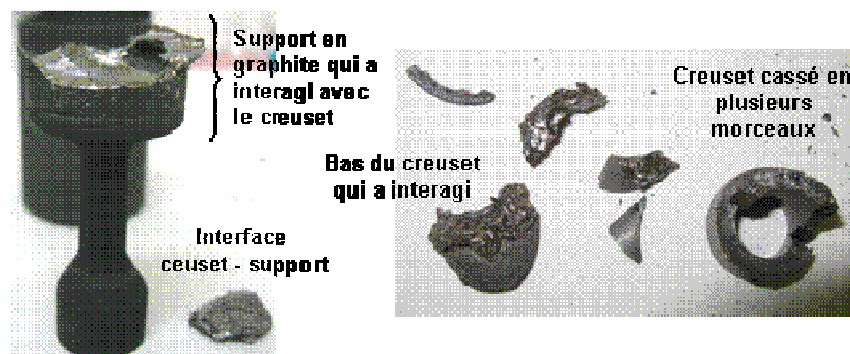


Figure 5-22 : Photo du creuset et des pièces du four VITI en graphite après leur interaction

Il est envisageable de protéger l'interface entre le support en graphite et le creuset en UO_2 . On a vu précédemment (§ 5.2.3.1.) que le revêtement en ZrC a montré une bonne résistance au mélange $\text{UO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Zr}$. Un essai de chauffage jusqu'à 2200°C , effectué en intercalant une feuille de Zr de $25\ \mu\text{m}$ d'épaisseur entre le creuset en UO_2 et le support en graphite, conduit à la formation de ZrC in situ à la surface du support (*Figure 5-23*). Le creuset en UO_2 ne colle pas (grâce à la formation du revêtement intermédiaire) au support en graphite, alors que ceci a été le cas lors d'un chauffage à 1900°C en absence du revêtement (*Figure 5-24*). Ainsi, malgré une dégradation du bas du creuset (*Figure 5-23*), ce revêtement semble être efficace pour la température de l'essai de 2200°C . On note qu'une fusion au niveau du côté du creuset en UO_2 a eu lieu, conduisant à la percée du creuset. Cette percée est probablement due à la dissolution du creuset en UO_2 par la charge $\text{UO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$.



Figure 5-23 : Support et creuset en UO_2 après l'essai de fusion de la charge $\text{UO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$. La température maximale de l'essai était de 2200°C . Un revêtement intermédiaire en ZrC a été formé à l'interface, empêchant ainsi l'interaction entre les deux éléments.



Figure 5-24 : Support et creuset en UO_2 après l'essai de fusion de la charge $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$. La température maximale de l'essai était de 1900°C . Sans le revêtement intermédiaire en ZrC le creuset a été collé au support.

5.2.4. Synthèse concernant la mise au point technologique des essais

La mise au point technologique des essais passe par la mise en place des moyens de mesure de température et de gestion des gaz, mais également par le choix des creusets.

Concernant la mesure de la température, celle-ci est faite à l'aide de deux pyromètres bichromatiques. Le premier permet de mesurer la température sur le côté extérieur du creuset. Il a été montré que cette mesure donne des températures correctes du fait de l'utilisation d'une cloche thermique en graphite qui apporte au système l'effet du corps noir : il a été prouvé que dans ce cas le rapport d'émissivités était approximativement égal à 1. Cette mesure de température est validée en comparant les valeurs mesurées à celles données par un thermocouple de type C.

La deuxième mesure de température est faite par le haut du creuset. Le pyromètre vise directement la charge. Contrairement à la mesure sur le côté du creuset, cette mesure ne peut pas être considérée au chauffage comme vraie du fait du changement de l'état de surface de la charge au cours des essais (passage du solide au liquide, émission gazeuse, etc.). Cependant, cette mesure donne une indication sur le moment de fusion des différentes charges étudiées. Cette mesure par le haut du creuset est par contre validée au refroidissement après que la charge liquide est redevenue homogène. Le matériau étalon était l'alumine pure: la température du palier de solidification observé sur la mesure de température par le haut du creuset coïncide avec la température de fusion théorique du matériau. Les deux températures sont mesurées avec une incertitude liée à la mesure de $\pm 35^\circ\text{C}$.

Le suivi des débits des gaz est réalisé dans VITI à l'aide d'un capteur de pression, d'un déverseur (libérant l'excédent des gaz lorsque la pression fixée dans l'enceinte est dépassée), d'un régulateur de débit à l'entrée de l'enceinte et un débitmètre à la

sortie. L'étude de la composition de la phase gazeuse produite au cours de l'interaction $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C}$ est réalisée au CEA Saclay à l'aide d'un spectromètre de masse à haute température.

La qualification du four VITI a été effectuée avec les creusets en graphite. Cependant, d'autres creusets peuvent être utilisés pour contenir des mélanges qui ne conviennent pas aux creusets en graphite : creusets en tungstène et creusets en UO_2 . Une comparaison de ces creusets avec le creuset de graphite de référence permet de montrer que du fait de l'effet du corps noir, la mesure de température sur le côté de tous les creusets est fiable. Le creuset en graphite muni d'un revêtement en carbure de zirconium a des performances limitées, surtout en présence des charges contenant du carbure de bore. La température maximale d'utilisation des creusets en tungstène dans VITI a été expérimentalement fixée à 2400°C. Concernant les creusets en UO_2 , ceux-ci montrent une faible tenue mécanique au refroidissement. Ils interagissent également avec les éléments en graphite environnants, ce qui peut être évité en formant in situ une couche intermédiaire en ZrC entre le creuset et le support.

5.3. Caractérisation des échantillons et les incertitudes associées

5.3.1. Moyens d'analyse utilisés

Les échantillons issus des différents essais d'interaction entre l' UO_2 et les matériaux sacrificiels candidats sont analysés à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) couplé à l'analyse chimique par EDX (spectrométrie dispersive en énergie – Energy Dispersive X-ray Spectrometry). La bibliothèque utilisée pour l'analyse EDX est celle du logiciel INCA. Le microscope électronique utilisé est le CAMBRIDGE S360 et l'analyseur EDX est l'OXFORD EDS 7060.

Les analyses de diffraction par rayons X (DRX) sont réalisées à l'aide de l'appareil SIEMENS D500 en configuration de Bragg.

5.3.2. Les incertitudes liées à l'analyse chimique EDX

L'analyse chimique EDX permet de détecter les éléments chimiques à partir du numéro atomique $Z = 5$, celui de l'élément bore. Néanmoins, les éléments chimiques légers de type B, C ou O sont très difficiles à mesurer de façon précise.

Le corium en association avec les différents matériaux sacrificiels candidats est un matériau très complexe. Il contient à la fois des éléments lourds et les éléments légers. Ceci est d'autant plus vrai pour les échantillons issus des essais d'interaction entre l' UO_2 ou le B_4C . Les analyses chimiques de ces échantillons sont difficiles à interpréter du fait de la présence d'éléments légers B, C et O à côté de l'élément lourd U.

Cet aspect est traité dans la publication [5.10] où les échantillons simulant le corium relatif aux réacteurs à eau après son interaction avec le béton ont été analysés par EDX. Ces échantillons contenaient les éléments lourds U et Zr, ainsi que les éléments plus légers Ca, Si et O. Le travail consistait à comparer les résultats d'analyses effectuées sur les mêmes échantillons par trois laboratoires européens.

L'objectif de ce travail était d'évaluer la fiabilité de la mesure des compositions chimiques des phases retrouvées dans le corium. Les différences les plus importantes observées portaient sur les éléments légers. La plus grande difficulté a été relevée lors du dosage de l'oxygène à côté de l'uranium. L'incertitude sur la mesure de l'oxygène a été estimée à 25%, alors qu'elle n'était que de 10% ou moins pour les autres éléments. Il a été de plus mis en évidence qu'il s'agit pour les éléments légers d'une erreur systématique (biais). Les éléments C et B étant encore plus légers que l'oxygène, on peut supposer que le dosage de ces deux éléments est fait avec encore plus d'incertitude. Ainsi, les analyses chimiques des échantillons contenant B et C à côté de l'uranium sont à considérer avec prudence dans ce rapport. Un réel dosage quantitatif de ces éléments ne pourra pas être effectué par EDX. Il s'agira plutôt d'un dosage semi-quantitatif.

Pour l'analyse des échantillons tout oxyde, où le dosage des éléments légers n'est pas visé, les mesures de carbone (issu de la pollution des mélanges) et d'oxygène ne sont pas prises en compte dans le calcul des proportions d'oxydes dans différentes phases. A titre d'exemple, l'estimation des proportions d' Al_2O_3 et d' UO_2 au sein de la phase eutectique correspondante peut être faite à partir des quantités d'Al et U détectées par EDX.

D'autres difficultés dans la détection des éléments par EDX sont relevées, liées à la superposition des raies entre certains éléments. L'exemple suivant peut être cité : Les échantillons peuvent être métallisés soit par du carbone soit par de l'or pour assurer leur conductivité. La métallisation au carbone est à privilégier car l'expérience a montré qu'elle donne de meilleurs résultats lors de l'analyse par EDX. Cependant, lorsqu'on souhaite doser le carbone dans l'échantillon, la métallisation à l'or est nécessaire. Comme on peut le voir sur la *Figure 5-25*, la raie $\text{M}\alpha$ de l'or se superpose à la raie $\text{L}\alpha$ de l'élément Zr. Ainsi, il n'est pas possible de doser le zirconium lorsque l'échantillon est métallisé à l'or.

Egalement, la croissance du pic de carbone proportionnellement au pic d'uranium a été mise en évidence expérimentalement sur le spectre EDX. Ceci est lié à la superposition de la raie K du carbone avec la raie N d'uranium qui n'est pas contenue dans la bibliothèque du logiciel INCA utilisée pour l'analyse EDX.

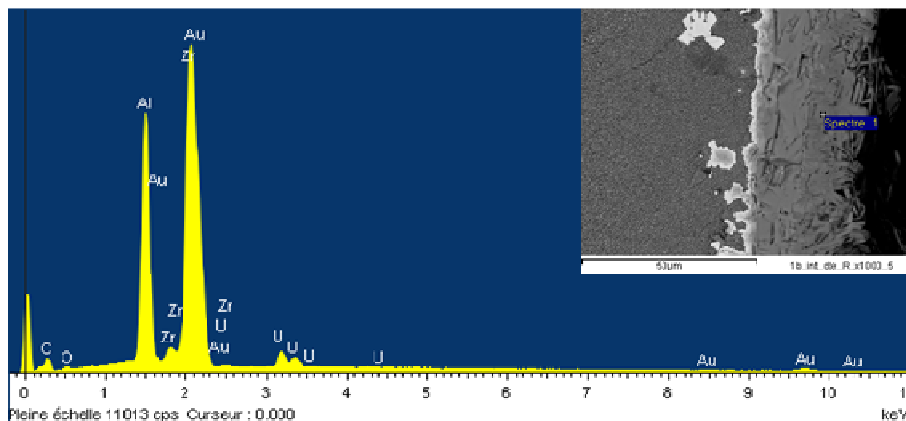


Figure 5-25 : Spectre en énergie de l'analyse de l'interface essai CORSICCA 2_Al_1b (60%wt UO_2 -40%wt Al_2O_3 , creuset graphite + ZrC, métallisation or)

Afin de s'affranchir le plus possible des incertitudes aléatoires liées à l'analyse EDX, une moyenne sur au moins cinq zones de la même phase sera à chaque fois effectuée.

Références bibliographiques du Chapitre 5

- [5.1] P. Piluso, J. Monerris, C. Journeau, and G. Cognet, Viscosity measurements of ceramic oxides by aerodynamic levitation, *Int. J. Thermophys.* 23, 1229-1240, 2002
- [5.2] K. Frolov, C. Journeau, P. Piluso, M. Duclot, Electrochemical determination of oxidic melt diffusion coefficients, *Int. J. Thermophys.* 26, 1181-1192, 2005
- [5.3] R. Castrejon-Garcia, J.R. Castrejon-Pita, A.A. Castrejon-Pita, Design, development, and evolution of a simple blackbody radiative source, *Review of Scientific Instruments*, 81, 055106, 2010
- [5.4] Y. S. Touloukian, D. P. DeWitt, Thermophysical properties of matter: Volume 8, Thermal radiative properties: Nonmetallic solids, 1972.
- [5.5] W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel, *Sensors. A Comprehensive Survey. Thermal Sensors*, Sensors Volume 4, VCH, 1990
- [5.6] S. Gossé, C. Guéneau, T. Alpettaz, S. Chatain, C. Chatillon and F. Le Guyadec, Kinetic study of the UO₂/C interaction by high-temperature mass spectrometry, *Nuclear Engineering and Design*, Volume 238, Issue 11, November 2008, Pages 2866-2876
- [5.7] V.S. Zhdanov, V.V. Baklanov, Facility for LWR core materials studies at high temperature, *Proc. ICAPP'05*, Seoul, Korea, May 15-19, 2005
- [5.8] K. Plevacova, C. Journeau, P. Piluso, J. Poirier, Etude du carbure de zirconium en tant que revêtement résistant au corium des réacteurs nucléaires, *Matériaux 2010*, 18-22 octobre 2010, Nantes, France
- [5.9] W. Espe, *Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik*, Band I, Metalle und metallisch leitende Werkstoffe, Deutscher Verlag des Wissenschaften, Berlin, 1960
- [5.10] S. Bakardjieva, M. Barrachin, S. Bechta, D. Bottomley, L. Brissonneau, B. Cheynet, E. Fischer, C. Journeau, M. Kiselova, M. Mezentseva, P. Piluso, T. Wiss, Improvement of the European Thermodynamic Database NUCLEA, *Progress in Nuclear Energy*, 52, 84-96, 2010

Chapitre 6. ESSAIS D'INTERACTION UO_2 – MATERIAUX SACRIFICIELS

Résumé :

Dans ce chapitre on présente et discute les résultats des essais d'interaction entre l' UO_2 qui est le prototype du combustible et les matériaux sacrificiels présélectionnés précédemment. Les essais consistent à porter jusqu'à la fusion les différents mélanges des matériaux. Les échantillons obtenus sont analysés afin d'identifier les phases formées et de confirmer ou d'infirmer la bonne miscibilité entre l' UO_2 et les matériaux sacrificiels. L'étude du carbure de bore au contact de l' UO_2 à haute température confirme la séparation des phases entre le borure d'uranium issu de la réaction de l' UO_2 avec le B_4C et l' UO_2 en excès, ainsi qu'une importante production gazeuse avec une partie du bore contenu dans ce gaz. HfO_2 et Eu_2O_3 sont des alternatives intéressantes au B_4C car ils forment une solution solide avec l' UO_2 . Les matériaux sacrificiels oxydes présélectionnés pour le récupérateur de corium sont étudiés à partir des diagrammes ternaires $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ et $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$, et plus particulièrement l'eutectique ternaire dans chacun des deux systèmes est recherché.

6.1. Expériences à réaliser

Il a été vu précédemment que dans le cas d'un hypothétique accident de fusion du cœur dans un RNR-Na, le corium composé d'(U, Pu) O_2 et d'acier inoxydable se formerait.

Le matériau sacrificiel absorbant B_4C pourrait être introduit dans le cœur afin de se mélanger avec la masse fissile du corium et de diminuer ainsi le risque de recriticité. Egalement, des matériaux sacrificiels oxydes sont envisagés pour être placés dans le récupérateur de corium afin de stabiliser ce dernier par dilution.

Les expériences d'interaction entre la partie fissile du corium et les différents matériaux sacrificiels seront présentées et interprétées dans ce chapitre. La partie fissile du corium, c'est-à-dire le combustible (U,Pu) O_2 , est simulé sur la plate-forme expérimentale PLINIUS par de l' UO_2 appauvri : Un tel corium est appelé « prototypique ». L'utilisation de l' UO_2 appauvri à la place de l'(U,Pu) O_2 ne devrait pas induire de différences importantes du point de vue chimique car les deux oxydes UO_2 et PuO_2 ont un comportement chimique voisin.

La campagne d'essais relative à ces expériences a été appelée CORSICCA qui signifie : « CORium – Sacrificial materials Interaction for the Core Catcher study (Interaction corium – matériaux sacrificiels pour l'étude du récupérateur de corium). Cette campagne a été divisée en deux volets, CORSICCA 1 et CORSICCA 2 pour respectivement l'étude du matériau sacrificiel carbure de bore⁵ et l'étude des matériaux sacrificiels oxydes. Ces essais et leurs objectifs sont définis dans les deux Tableaux 6-1 et 6-2.

⁵ Ces essais ont été décrits dans la publication [6.1]

Nom de l'essai	Mélange étudié	Objectifs
CORSICCA 1_0	B_4C – Acier	Mise en place des essais avec des matériaux non nucléaires. Vérification des calculs GEMINI2 + Nuclea_08 (cas de la fusion d'un SAC sans UO_2)
CORSICCA 1_2	B_4C – UO_2	Vérification des calculs GEMINI2 + Nuclea_08 (cas de la fusion d'un SAC sans acier)

Tableau 6-1 : Essais réalisés dans le cadre de la campagne d'essais CORSICCA 1, relative à l'étude de l'interaction UO_2 – B_4C – Acier inoxydable.

Nom de l'essai	Mélange étudié	Objectifs
CORSICCA 2_AI_1	Al_2O_3 – UO_2	Etude du diagramme binaire et plus particulièrement de l'eutectique et de l'absence de la lacune de miscibilité
CORSICCA 2_Eu_1	Eu_2O_3 – UO_2	Etude du diagramme binaire et plus particulièrement de l'eutectique
CORSICCA 2_Eu_2	Eu_2O_3 – Al_2O_3	Etude du diagramme binaire et plus particulièrement de l'eutectique $Eu_3Al_5O_{12}$ – Al_2O_3 et de l'existence des composés définis $Eu_3Al_5O_{12}$ et $EuAl_{11}O_{18}$
CORSICCA 2_Hf_1	HfO_2 – Al_2O_3	Etude du diagramme binaire et plus particulièrement de l'eutectique
CORSICCA 2_AI_2	Al_2O_3 – UO_2 – HfO_2	Trouver l'eutectique ternaire Al_2O_3 – UO_2 – HfO_2 Construction du diagramme pseudo-binaire (Al_2O_3 – HfO_2) – UO_2 avec $x(Al_2O_3)/x(HfO_2)$ de l'eutectique binaire
CORSICCA 2_AI_3	Al_2O_3 – UO_2 – Eu_2O_3	Trouver l'eutectique ternaire Al_2O_3 – UO_2 – Eu_2O_3

Tableau 6-2 : Essais réalisés dans le cadre de la campagne d'essais CORSICCA 2, relative à l'étude de l'interaction UO_2 – matériaux sacrificiels oxydes

6.2. Essais CORSICCA 1 mettant en jeu le matériau sacrificiel carbure B_4C

Le système chimique B_4C – corium RNR-Na (UO_2 – Acier inoxydable) n'est pas bien connu à ce jour. C'est pourquoi des calculs GEMINI2 couplés à la base de données Nuclea_08 ont été effectués (Chapitre 4), simulant l'interaction UO_2 – B_4C – Acier inoxydable à haute température (UO_2 représente le combustible, Pu n'étant pas contenu dans la base de données Nuclea_08). D'après ces calculs, une partie du bore se volatiliserait sous forme d'oxydes et deux phases liquides immiscibles, l'une à base de borure et l'autre à base d'oxydes, se formeraient à haute température. Le bore serait ainsi séparé d'une partie de la matière fissile.

Des expériences à petite échelle ont été réalisées dans VITI afin de valider les calculs thermodynamiques GEMINI2 pour les systèmes Acier inoxydable – B_4C et UO_2 – B_4C . Ces études ont pour but d'apporter les premières informations sur le système beaucoup plus complexe UO_2 – B_4C – Acier inoxydable et d'identifier les phases qui sont susceptibles de se former dans des conditions d'accident grave au-delà de 2000°C.

Le scénario accidentel qui a été simulé lors de ces expériences est le scénario de fusion d'un assemblage avec un système d'arrêt complémentaire SAC de type SEPIA décrit dans le Chapitre 2.

6.2.1. Interaction B_4C – Acier inoxydable

6.2.1.1. Objectifs

L'objectif principal de l'essai d'interaction entre le B_4C et l'acier inoxydable est de valider les calculs thermodynamiques du Chapitre 4. Il s'agira de déterminer les composés formés à haute température, ainsi que les températures caractéristiques du système : solidus et/ou liquidus.

Les proportions des différents matériaux présents initialement dans la charge sous forme d'un mélange de poudres ont été déterminées au moment des calculs GEMINI2 présentés dans le Chapitre 4, sans prendre en compte le combustible simulé par de l' UO_2 . On rappelle que du fait de la nécessité des deux types d'acier (acier austénitique 15/15 Ti pour le gainage fissile et acier 9Cr-1Mo pour les tubes hexagonaux – référence Superphénix) et du fait de la volonté de simplifier le système chimique étudié déjà très complexe, seuls les éléments majoritaires de ces aciers ont été pris en compte. Ainsi, la charge étudiée lors de l'essai appelé CORSICCA 1_0 contenait initialement, en masse, 25 % de B_4C , 58,5 % de Fe, 9,5 % de Cr et 7 % de Ni.

Cet essai avait également pour objectif la mise en place des expériences car il s'agissait du premier essai de chauffage dans VITI avec charge. En effet, l'absence de matière radioactive réduit les contraintes lors des essais et ainsi la mise au point des essais avec charge est facilitée. En particulier, la relation entre la consigne du générateur d'induction et la température du four en service devait être établie.

De plus, la tenue du creuset en graphite muni du revêtement en ZrC devait être évaluée pour la charge B_4C – Fe – Cr – Ni considérée.

6.2.1.2. Résultats des calculs thermodynamiques

L'interaction B_4C – acier inoxydable dans les conditions de l'essai CORSICCA 1_0 a été simulée à l'aide du logiciel GEMINI2 couplé à la base de données Nuclea_08. Les résultats relatifs à ce calcul sont représentés sur la *Figure 6-1* où les fractions massiques des composés initiaux ou formés sont déterminées en fonction de la température (pas de température de 200°C). Au cours du chauffage les calculs GEMINI2 n'indiquent aucune production de gaz (qui seraient évacués au cours de l'essai). Ainsi, les composés formés au cours du refroidissement (solidification) sont les mêmes qu'au cours du chauffage. Le fait de ne pas former de gaz est logique : en effet, aucune espèce contenant de l'oxygène n'est contenue dans le système.

D'après cette *Figure 6-1*, un liquide commence à se former dès 800°C, dû en particulier à la fusion du borure de nickel. Mais la fusion de la charge a lieu principalement entre 1200 et 1600°C. Le B_4C en excès coexiste avec ce liquide jusqu'à 2000°C. Après sa solidification, l'échantillon étudié devrait contenir des borures de fer (majoritaires), de chrome et de nickel et le carbure de bore en excès qui n'aurait pas réagi avec les éléments constitutifs de l'acier.

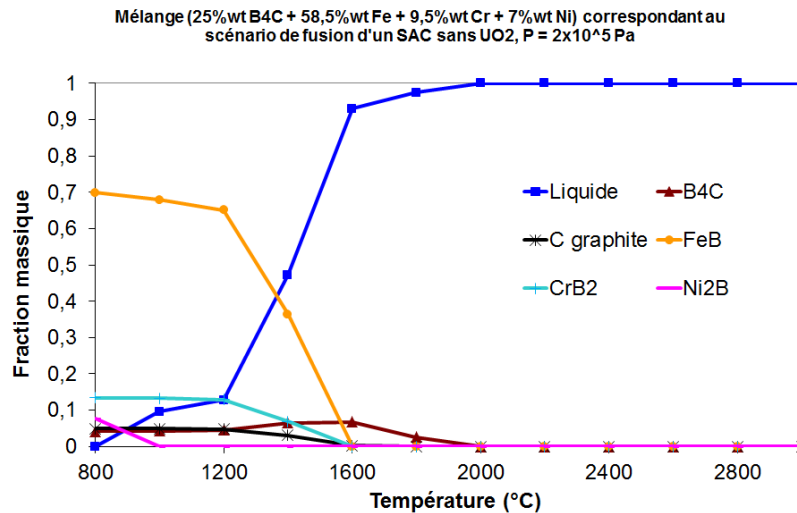


Figure 6-1 : Calcul GEMINI2 + NUCLEA_08 relatif à l'interaction 25% B₄C + 58,5% Fe + 9,5% Cr + 7% Ni (composition massique), simulant la fusion d'un assemblage avec un SAC sans prendre en compte l' UO_2 . Sur le graphe sont tracées les fractions massiques des produits présents en fonction de la température.

6.2.1.3. Procédure expérimentale

La procédure générale d'un essai de chauffage d'une charge dans un creuset dans VITI a été décrite dans le Chapitre 5. Seules les particularités de l'essai CORSICCA 1_0 sont présentées.

La charge étudiée a été chauffée au-delà de sa fusion dans un creuset en graphite revêtu préalablement de ZrC. Les températures sur le côté du creuset et par le haut du creuset sont déterminées en fonction de la durée de l'essai sur la Figure 6-2.

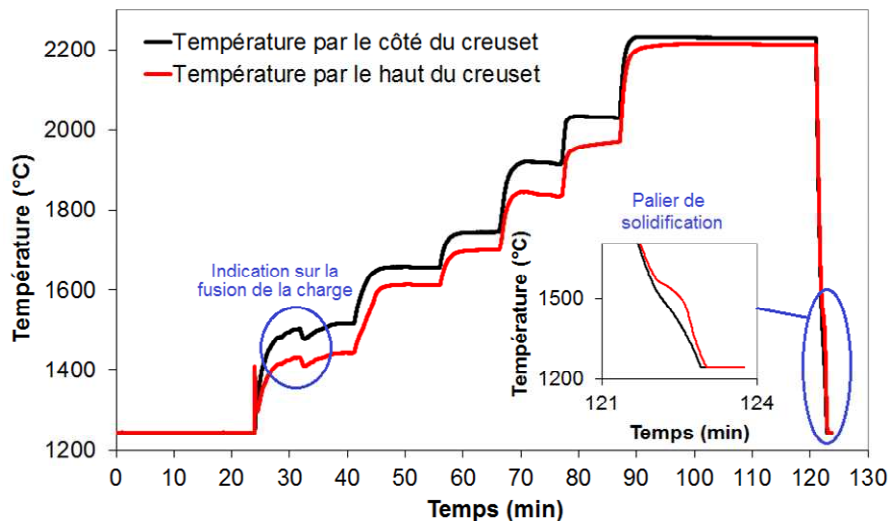


Figure 6-2 : Courbe de températures (température en fonction de la durée de l'essai) enregistrée au cours de l'essai CORSICCA 1_0. Le palier de solidification est visible au refroidissement.

La charge a été progressivement chauffée pendant 90 min jusqu'à 2200°C (taux moyen de chauffage de 25°C/min). L'évolution de la température n'est visible sur le graphe qu'à partir de 1250°C, qui est la limite basse de la gamme de température des pyromètres utilisés. Le palier de température à 2200°C a duré 20 min. Le

refroidissement rapide, de l'ordre de $500^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 2200 et 1200°C , a été assuré par la coupure du générateur d'induction.

L'essai a été effectué sous balayage d'argon à 12 L/min (contrairement au reste des essais présentés dans ce mémoire effectués avec un débit d'argon de 5 L/min). La pression de l'enceinte a été maintenue à $1,8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ pendant tout l'essai.

6.2.1.4. Résultats et discussion

La section longitudinale du creuset issu de l'essai CORSICCA 1_0 est visible sur la *Figure 6-3*. Un ménisque est présent à la surface de la charge, ce qui témoigne de la fusion de cette dernière. Le moment du début de fusion de la charge a été déterminé en direct au cours de l'expérience par la variation des deux mesures de température pour une consigne du générateur constante (*Figure 6-2*).

Le creuset en graphite a été largement attaqué par la charge : une ablation jusqu'à 2 mm (sur l'épaisseur de 4 mm du creuset) a été mise en évidence. Le revêtement en ZrC n'a donc pas rempli son rôle de barrière protectrice. Ce point est étudié en détails en Annexe A16. Le revêtement n'a pas résisté à la charge à cause de la présence de l'acier surchauffé très corrosif [2].

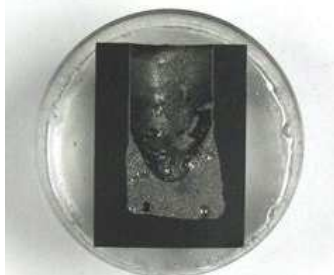


Figure 6-3 : Section longitudinale du creuset en graphite après refroidissement avec la charge fondue Acier inoxydable – B_4C . Le diamètre externe du creuset est de 25 mm .

La température de solidus du mélange a pu être déterminée à partir des courbes de température de la *Figure 6-2*. En effet, un palier de solidification est présent sur la mesure de température par le haut du creuset (mesure de la température de la charge) au refroidissement. Nous avons vu dans le Chapitre 5 que la mesure de température fiable est celle sur le côté extérieur du creuset car celle-ci n'est perturbée ni par les dégazages, ni par les changements d'état. Or, comme le chauffage est suffisamment lent pour garantir un bain homogène une fois la charge fondue, la mesure de température par le haut du creuset rejoint vers 2000°C la mesure de $T_{\text{côté}}$. A partir de ce moment, la mesure de T_{haut} devient valide à son tour. Ainsi, la température de solidus déterminée à l'aide du tracé de T_{haut} peut être considérée comme fiable, égale à $1500^\circ\text{C} \pm 35^\circ\text{C}$.

La charge a été analysée par DRX (*Figure 6-4*). D'après ce spectre, la phase principale qui compose la charge est la phase FeB. Le pic du carbone graphite est présent sur le spectre car une partie du creuset a été broyée avec la charge lors de la préparation pour l'analyse. Des traces du B_4C et du ZrC ont été également détectées. Le ZrC provient du revêtement interne du creuset.

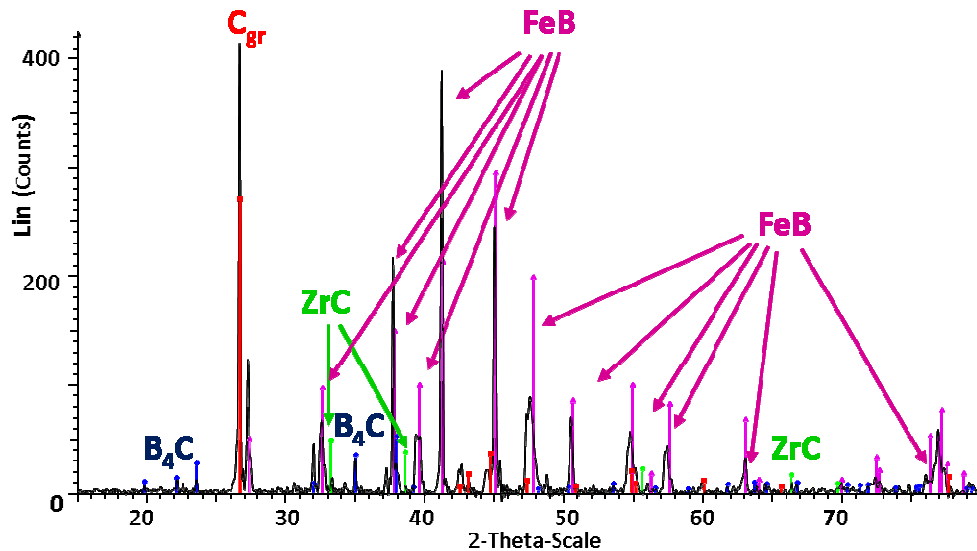
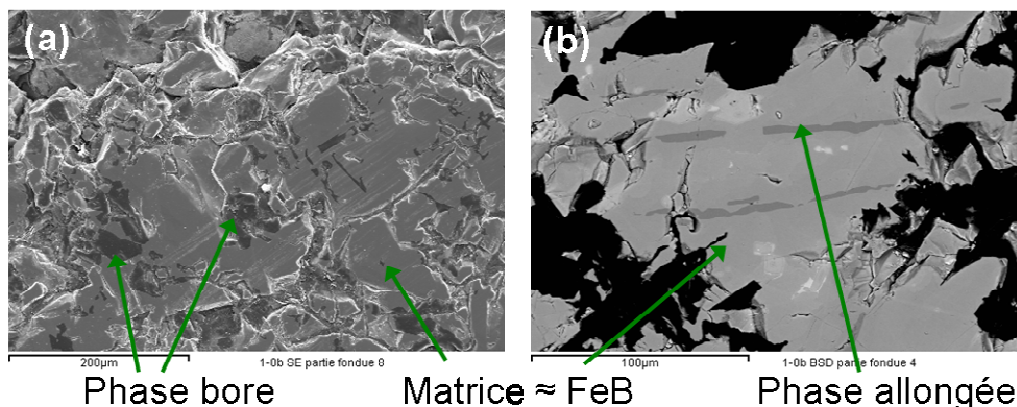


Figure 6-4 : Spectre DRX de la charge fondue Acier inoxydable – B_4C après le refroidissement

La charge a été également analysée au MEB, couplé à l'analyse chimique EDX (*Figure 6-5*). Une cartographie EDX du mélange après l'essai a été réalisée à l'Institut de Chimie Inorganique de Rez, en République Tchèque (*Figure 6-6*).



Phases visibles	B	C	Fe	Cr	Ni
Matrice (grise claire)	50 %mol	17 %mol	27 %mol	3 %mol	3 %mol
Phase bore (noire)	99 %mol		1 %mol		
Phase allongée (grise foncée)	57 %mol	15 %mol	15 %mol	12 %mol	1 %mol

Figure 6-5 : Photos MEB de la charge fondue Acier inoxydable – B_4C après le refroidissement avec l'analyse chimique EDX. Trois phases ont été révélées : la matrice contenant majoritairement du fer, du bore et du carbone (en gris clair), la phase bore pure (en noir sur l'image (a)) et la phase allongée enrichie en chrome, contenant du fer, du chrome, du bore et du carbone (en gris foncé sur l'image (b) en électrons rétrodiffusés)

Comme on peut le voir sur la *Figure 6-5*, la charge après l'essai contient plusieurs phases. La phase majoritaire, en gris clair sur la *Figure 6-5*, contient principalement les éléments Fe et B, ainsi que Cr et Ni en proportions moins importantes. Ensuite, une phase de forme irrégulière de couleur foncée sur la *Figure 6-5 (a)*, ne contenant quasiment que du bore, est présente dans l'échantillon. Une dernière phase visible sur la *Figure 6-5 (a)* est de forme allongée. Sa composition est semblable à celle de la matrice tout en étant enrichie en chrome. La matrice et la phase allongée sont

polluées par le carbone provenant, soit du B_4C , soit du creuset en graphite qui a été fortement ablaté par la charge.

Les cartographies EDX de la *Figure 6-6* confirment l'existence des trois phases décrites plus haut. La phase majoritaire est très riche en fer comme on peut le voir sur les cartographies (b), (e) et (f) (en rouge). La phase enrichie en chrome est bien visible sur la cartographie (d). Quant à la phase bore, elle est révélée (en violet) sur les images (c), (d) et (e). L'élément carbone a été détecté principalement au niveau des trous dans l'échantillon (en jaune sur la cartographie (c)) car ces derniers sont remplis de résine époxy. Cependant tout l'échantillon a été pollué par cet élément.

Ces cartographies ont également permis de mettre en évidence l'existence des zones enrichies en élément nickel (en vert sur l'image (b)) et une autre phase très riche en élément zirconium qui est bien visible sur l'image (f). La phase riche en Zr semble néanmoins ne pas interagir avec le mélange. Elle provient de la dissolution du revêtement du creuset lors du chauffage qui, d'après l'étude en Annexe A15, devrait conduire à la formation du composé ZrB_2 très stable [6.2]. D'après la cartographie (e), l'élément bore est en effet contenu dans cette phase.

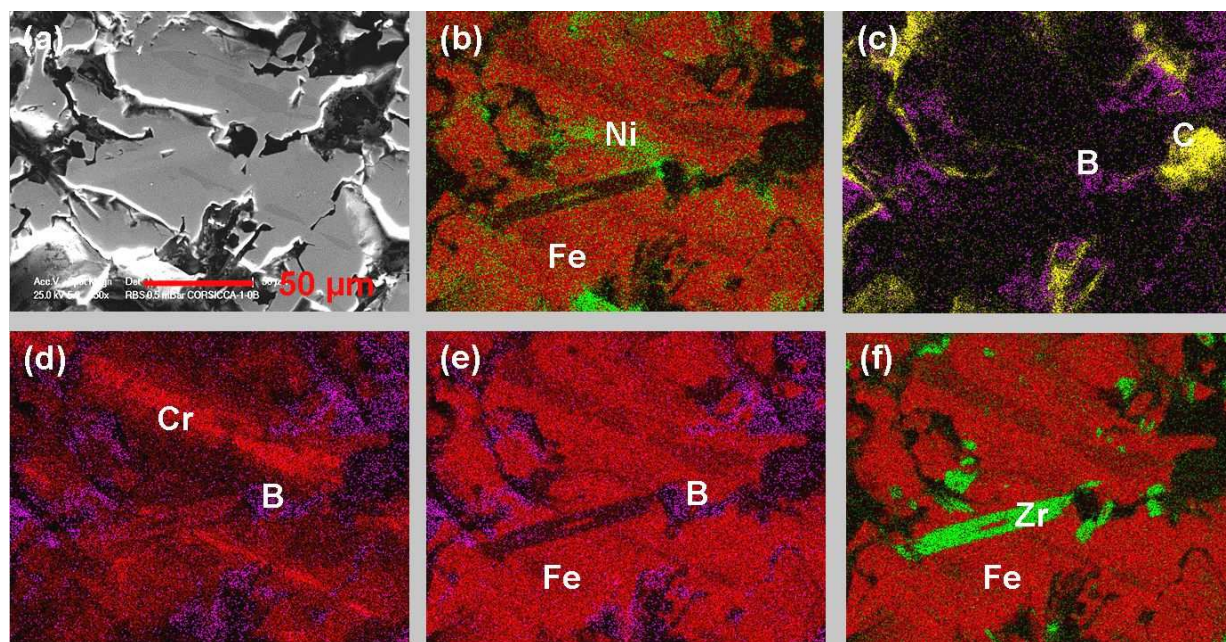


Figure 6-6 : Cartographie EDX de la charge fondue Acier inoxydable – B_4C après le refroidissement, effectuée à l'Institut de Chimie Inorganique à Rez, République Tchèque. (a) micrographie MEB de l'échantillon, (b) Fe en rouge, Ni en vert, (c) B en violet, C en jaune, (d) Cr en rouge, B en violet, (e) Fe en rouge, B en violet, (f) Fe en rouge, Zr en vert

Si l'on compare l'ensemble des analyses DRX et chimiques EDX aux calculs GEMINI2 de la *Figure 6-1*, la fusion de la charge initiale de composition massique 25% B_4C + 58,5% Fe + 9,5% Cr + 7% Ni a effectivement conduit à la formation d'une phase majoritaire riche en fer et bore. Cette phase peut être assimilée au composé FeB prévu par GEMINI2, qui serait polluée par le carbone. Ensuite, la phase allongée riche en chrome pourrait être assimilée au composé CrB_2 . La présence de fer dans cette phase pourrait être un artefact dû à la taille de la poire d'interaction du faisceau incident du fait de la finesse de la phase allongée. Cette phase est également polluée par l'élément C. Des zones riches en nickel ont été révélées, assimilables au

borure de nickel prévu par GEMINI2. Le carbure de bore n'a pas été détecté au MEB/EDX. Et inversement une phase composée de bore pur a été détectée mais non prévue par GEMINI2. Ce point montre les limites de la base de données Nuclea_08 pour ce système.

Sur la *Figure 6-7* est représenté le diagramme binaire Fe – B [6.3], sur lequel est indiquée la quantité de bore présente dans l'acier au cours de l'essai CORSICCA 1_0. En assimilant l'acier au fer, on peut considérer que ce dernier contient 19,5 % de bore en masse. Dans ce cas, d'après ce diagramme, un mélange FeB + B se forme au refroidissement. Ceci explique l'existence de la phase bore dans l'échantillon analysé.

Concernant la température du solidus du diagramme à la composition considérée, celle-ci est de 1500°C. Cette température est similaire à la température de solidification enregistrée au cours de l'essai, ce qui confirme la fiabilité de la mesure de la température par le haut du creuset au refroidissement.

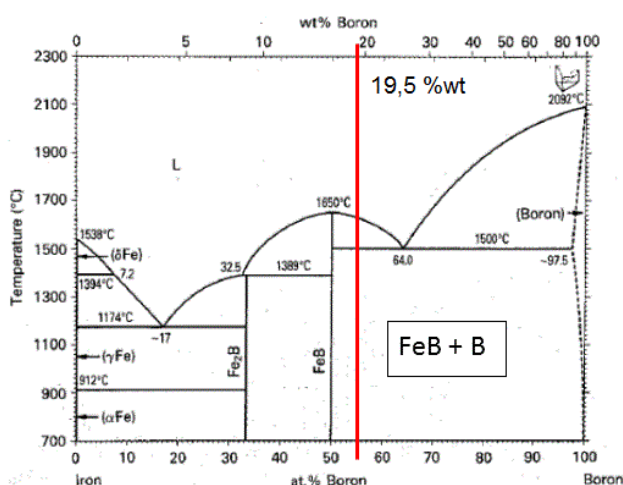


Figure 6-7 : Diagramme de phases Fe – B avec l'indication de la composition du mélange expérimental lors de l'essai d'interaction Acier inoxydable – B_4C (en assimilant l'acier au fer)

Parmi les phases évoquées précédemment, le spectre DRX (*Figure 6-4*) n'a fait apparaître que la phase FeB, B_4C et ZrC. Les pics relatifs au B_4C et au ZrC ont une très faible intensité. Ceci signifie que ces composés sont très minoritaires. On remarque que le B_4C a été prévu par les calculs GEMINI2. Les pics relatifs au composé FeB sont assez larges et décalés par rapport aux pics de référence. Cela peut être dû au fait que le composé FeB présente un défaut de stœchiométrie par rapport au composé de référence. Une distorsion du réseau peut aussi favoriser ce phénomène. Il est en effet possible que les atomes de carbone provenant de la pollution par le creuset soient en insertion dans la maille du FeB car le carbone a une très bonne affinité avec le fer. Il est également possible que du chrome et/ou du nickel viennent se substituer aux atomes de fer. La phase bore n'a pas été détectée par DRX malgré sa présence révélée par l'analyse au MEB/EDX.

Une simulation complémentaire a été réalisée avec le logiciel GEMINI2, en considérant le mélange B_4C – Acier inoxydable avec les mêmes proportions de B_4C , Fe, Cr et Ni comme dans l'essai CORSICCA 1_0b, mais avec du carbone en excès dans le milieu (1/3 de la masse totale). Le résultat de ce calcul est représenté sur la *Figure 6-8*. On remarque que la présence du graphite n'a aucune influence sur les phases formées aux basses températures : aucun carbure de métal n'est observé.

Les phases solides, ainsi que les températures auxquelles les fractions massiques de ces phases diminuent sont quasi-identiques à celles de la *Figure 6-1*. Ce résultat est en total accord avec les observations expérimentales faites à partir des analyses : malgré la pollution par le graphite, aucune carburation du mélange n'a eu lieu. GEMINI2 + Nuclea_08 sont donc validés pour ce système B_4C – Acier inoxydable, si ce n'est que l'existence de la phase bore n'est pas retrouvée par le calcul.

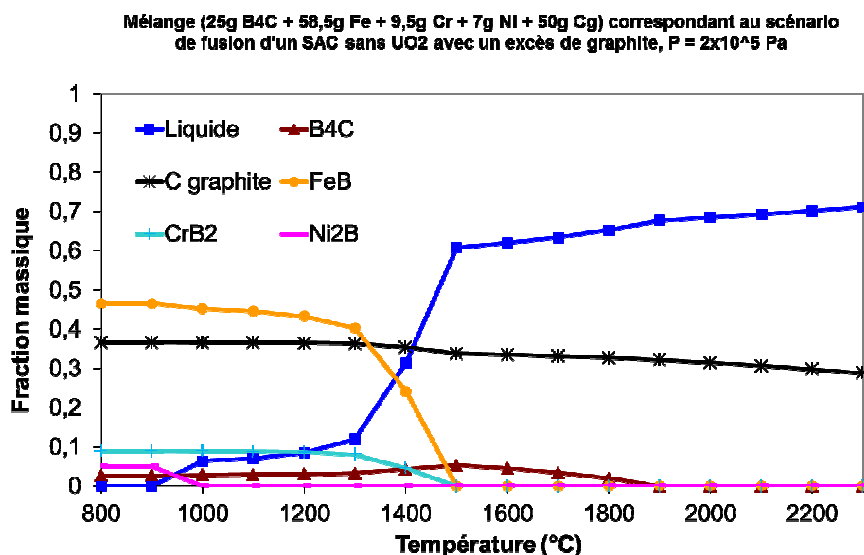


Figure 6-8 : Calcul GEMINI2 + NUCLEA_08 relatif à l'interaction 25% B_4C + 58,5% Fe + 9,5% Cr + 7% Ni (composition massique), simulant la fusion d'un assemblage avec un SAC sans prendre en compte UO_2 en présence de carbone graphite en excès. Sur le graphe sont tracées les fractions massiques des produits présents en fonction de la température.

6.2.1.5. Conclusion sur l'interaction B_4C – Acier inoxydable

La fusion puis la solidification du mélange de composition massique 25% B_4C + 58,5% Fe + 9,5% Cr + 7% Ni simulant la fusion d'un assemblage avec un système d'arrêt complémentaire SAC sans prendre en compte le combustible a conduit à une température de solidification expérimentale de $1500^\circ\text{C} \pm 35^\circ\text{C}$. Des études d'interaction entre les pastilles de B_4C et la gaine en acier inoxydable provenant de la littérature (description dans le Chapitre 3, § 3.3.2.2.) ont montré l'existence d'un eutectique à 1250°C . La température trouvée expérimentalement au cours de l'essai présenté dans ce mémoire est plus élevée. Cette différence de température vient du fait que nous sommes en présence d'un mélange homogène de poudres : la proportion de bore est la même dans tout le mélange, estimée à 19,5% en masse. Dans ce cas, l'eutectique sur le diagramme de phases B - Fe (*Figure 6-7*) est de 1500°C , ce qui coïncide avec nos résultats. La proportion du bore est plus faible dans le cas des pastilles de B_4C au contact avec l'acier où la réaction a lieu parce que le bore diffuse dans l'acier (point eutectique à 1174°C pour ~ 5 % de bore en masse).

Concernant la composition de la charge fondue après le refroidissement, la charge est majoritairement composée de borure de fer, FeB, ce qui est en accord avec les prévisions du logiciel GEMINI2 couplé à la base de données Nuclea_08. D'après les analyses MEB/ EDX, la charge a été polluée par le carbone provenant du creuset car le revêtement en carbure de zirconium n'a pas assuré sa fonction de protection.

Cependant, d'après la DRX, cette pollution n'a pas eu l'influence sur la phase majoritaire formée. Cette absence de carburation du mélange en présence d'une pollution par carbone a été confirmée par la simulation GEMINI2 effectuée pour le même système B_4C – Acier inoxydable avec du carbone en excès.

La deuxième phase qui a été révélée au microscope est la phase bore. Cette dernière n'a pas été détectée par la DRX et elle n'a pas été prévue non plus par GEMINI2, mais son existence est en accord avec le diagramme des phases B - Fe. Ceci montre les limites de la base Nuclea_08 pour ce système.

La charge a été également polluée par le zirconium issu de la dissolution du revêtement en ZrC par la charge. Cependant cette pollution n'a pas de réelle incidence sur la composition du mélange. En effet, d'après EDX le zirconium se trouve sous forme d'une phase stable et isolée du reste du mélange, probablement du ZrB_2 .

Dans l'ensemble, l'accord des calculs GEMINI2 avec l'expérience peut être considéré comme satisfaisant pour le système B_4C – Acier inoxydable étudié, sauf pour la phase bore dont la présence n'a pas été confirmée par l'analyse DRX.

Concernant la réalisation des expériences de fusion dans le four VITI, cet essai a permis de se familiariser avec le comportement du four en présence d'une charge et de mettre au point un chemin thermique qui semble tout à fait satisfaisant. Ce chemin thermique sera considéré comme référence pour la suite des essais CORSICCA.

6.2.2. Interaction UO_2 – B_4C

6.2.2.1. Objectifs

Les essais d'interaction UO_2 – B_4C présentés dans ce paragraphe [6.1] ont eu pour objectif de connaître l'effet du carbure de bore sur le combustible oxyde nucléaire dans le cas d'un accident hypothétique de fusion du cœur du réacteur. Plus précisément, il s'agissait de déterminer les composés formés à très haute température, au-delà de 2000°C , ainsi que les températures caractéristiques du système : solidus et/ou liquidus.

Le cas traité ici est celui de la fusion d'un assemblage avec un système d'arrêt complémentaire (SAC) de type SEPIA (voir Chapitre 2 pour la description), mais cette fois-ci en ne prenant pas en compte l'acier inoxydable dans le mélange. Ainsi, la charge étudiée a été composée de 91,5 % d' UO_2 et de 8,5 % de B_4C en masse. Ce mélange a déjà été étudié avec le logiciel GEMINI2 couplé à la base de données Nuclea_08 au § 4.1.2.1.2. Les deux essais présentés dans ce paragraphe ont donc également pour objectif de valider les résultats de ces calculs, à savoir la volatilisation d'une partie du bore à partir de 1800°C et la formation de deux phases immiscibles (une oxyde et une borure) une fois le reste du mélange fondu.

Le creuset en graphite revêtu de ZrC a été utilisé pour le premier essai. Cet essai a donc eu également pour but de valider ou non la tenue du revêtement.

La campagne d'essais étudiant le mélange de composition massique 91,5% UO_2 + 8,5% B_4C a été intitulée CORSICCA 1_2.

6.2.2.2. Résultats des calculs thermodynamiques

Des calculs GEMINI2 ont été effectués en suivant le chemin thermique de la campagne d'essai CORSICCA 1_2 jusqu'à 2400°C, avec un pas de température de 50°C. Pour cela, la phase de refroidissement a été prise en compte, ainsi que l'évacuation des gaz du four VITI au cours de l'essai. L'absence des gaz au refroidissement change la composition du système. C'est pourquoi les composés formés une fois la charge refroidie sont différents des matériaux initiaux. Les résultats de ce calcul sont représentés sur la *Figure 6-9*. D'après cette figure, seulement une infime fraction de liquide devait être formée à 2400°C, de l'ordre de 1% en masse. La phase gazeuse n'apparaît pas sur la figure mais d'après les calculs elle devait être majoritairement composée du monoxyde de carbone formé par réaction entre tout le carbone du milieu et l'oxygène provenant de la réduction de l' UO_2 par le B_4C .

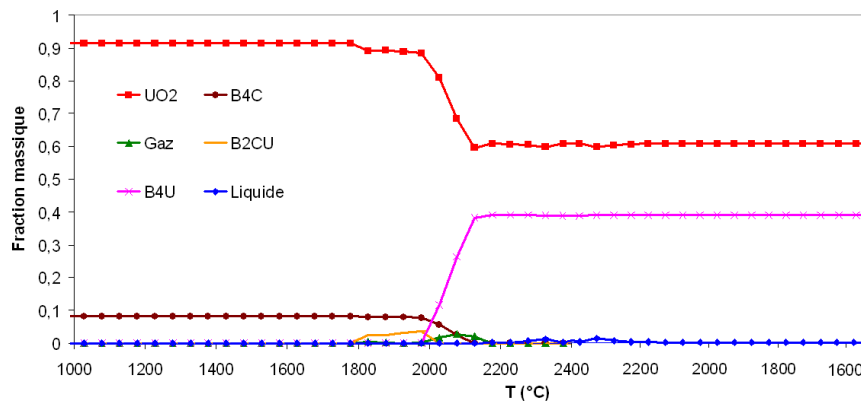


Figure 6-9 : Calcul GEMINI2 + NUCLEA_08 reproduisant l'essai d'interaction de composition massique 91,5% UO_2 + 8,5% B_4C qui simule la fusion d'un assemblage avec un SAC sans acier. Sur la courbe sont tracées les fractions massiques des produits présents en fonction de la température, au cours du chauffage jusqu'à 2400°C puis du refroidissement.

6.2.2.3. Charge dans un creuset en graphite : Essai CORSICCA 1_2b

6.2.2.3.1 Procédure expérimentale

La procédure expérimentale générale a été décrite dans le Chapitre 5. Ainsi, seules les particularités de l'essai CORSICCA 1_2b sont décrites ici.

Le mélange de composition massique 91,5% UO_2 + 8,5% B_4C a été chauffé dans un creuset en graphite qui a été préalablement revêtu à l'intérieur par une couche de carbure de zirconium. Le tracé des courbes de températures sur le côté du creuset et par le haut du creuset est représenté sur la *Figure 6-10*. La charge a été chauffée jusqu'à 2200°C avec une vitesse moyenne de chauffe de 25°C/min. Le palier à 2200°C a duré 30 min afin de laisser la mesure par le haut du creuset se stabiliser. Ensuite le générateur de l'induction a été coupé pour assurer un refroidissement rapide de la charge. Ce dernier a été de l'ordre de 500°C/min entre 2200 et 1200°C. L'essai a été effectué sous un débit d'argon de 5 L/min et une pression dans l'enceinte de $1,8 \cdot 10^5$ Pa.

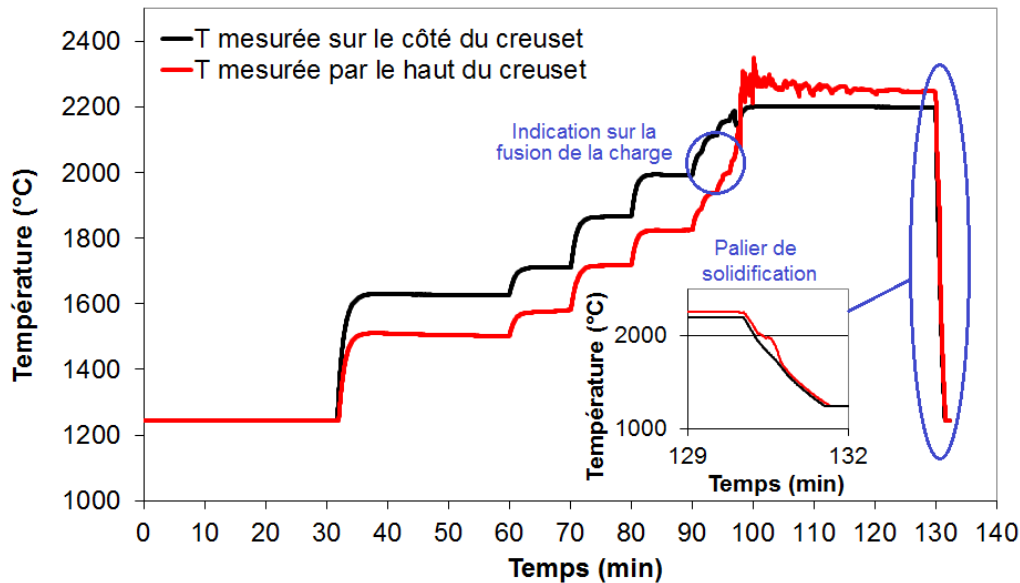


Figure 6-10 : Courbe de températures (température en fonction de la durée de l'essai) enregistrée au cours de l'essai CORSICCA 1_2b relatif à l'interaction UO_2 – B_4C dans un creuset en graphite. Le palier de solidification est visible au refroidissement.

6.2.2.3.2 Résultats et discussion

L'aspect du creuset après l'essai (*Figure 6-11 (a)*) montre que la charge a fondu au cours de l'essai car des projections de liquide solidifié ont été trouvées sur les parois extérieures du creuset. Cependant, la fusion de la charge n'a pas été prévue par GEMINI2 à la température de l'expérience. D'après la *Figure 6-9*, où l'expérience est reproduite avec GEMINI2, seulement 1% en masse de liquide aurait dû se former à 2200°C.

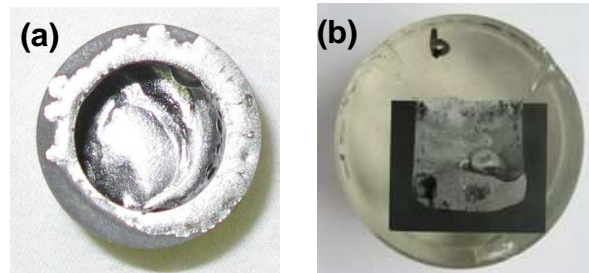


Figure 6-11 : Vue du creuset en graphite après l'essai d'interaction 91,5% UO_2 + 8,5% B_4C (composition massique). Le diamètre externe du creuset est de 25 mm. (a) Vue du dessus avec la charge qui a été projeté à l'extérieur du creuset, (b) Vue de la coupe longitudinale du creuset

Expérimentalement, la fusion de la charge a déjà été détectée par l'augmentation quasi-instantanée de 200°C de la température mesurée par le haut du creuset, visible sur la *Figure 6-10*. En effet, le changement d'état de la charge a eu une influence sur l'allure de la courbe de température mesurée par le haut du creuset. Cette courbe s'est ainsi rapprochée de la mesure de température sur le côté extérieur du creuset considérée comme fiable. Elle a été par la suite perturbée à cause d'un important dégagement gazeux. Le long palier a permis à la température par le haut du creuset de se stabiliser. A la fin du palier de chauffage, la différence de température entre les deux courbes était de 50°C. Si l'on considère que chacune des deux mesures a été enregistrée avec une incertitude de 35°C, l'écart de 50°C

est tout à fait admissible pour deux mesures identiques. Ainsi, à la fin du palier de chauffage, la mesure par le haut du creuset a pu aussi être considérée comme fiable. Au refroidissement, la courbe de température par le haut du creuset présente un palier de solidification à $2000^\circ\text{C} \pm 35^\circ\text{C}$.

La Figure 6-12 représente le diagramme de phases U – B [6.4]. Il est possible de se placer sur ce diagramme pour représenter notre système chimique au refroidissement car les éléments C et O peuvent être considérés comme évacués sous forme de CO. La teneur en bore dans le système est indiquée sur le diagramme par un trait vertical rouge. D'après ce diagramme, de même que pour les calculs GEMINI2 présentés précédemment, le solidus à 2000°C n'est pas possible pour le système chimique considéré. En effet, les températures de ces eutectiques du système U – B sont supérieures à 2000°C . Il est ainsi fort probable qu'on ne se situait pas dans le système chimique souhaité pour cet essai.

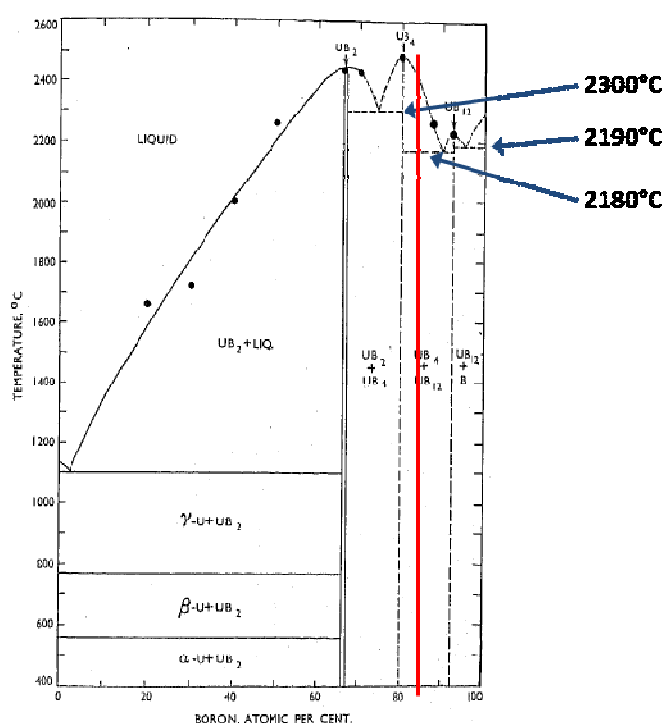


Figure 6-12 : Diagramme de phases U – B avec l'indication de la composition du mélange expérimental lors de l'essai d'interaction UO_2 – B_4C (en considérant que C et O ne sont plus présents dans le mélange car volatilisés sous forme de CO)

Le creuset a été découpé selon un plan vertical (Figure 6-11 (b)) pour pouvoir analyser la charge après le refroidissement et expliquer ces différences entre les calculs GEMINI2 et l'expérience. À l'œil nu, on observe une importante ablation du creuset par la charge. Des analyses plus poussées à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) couplé à l'analyse chimique EDX ont révélé que le revêtement en ZrC n'a pas rempli son rôle de barrière protectrice. Cet aspect est étudié en détails en Annexe A15. Au contact avec le mélange initialement contenant UO_2 et B_4C , le revêtement est probablement dissout par le B_4C et/ou la phase intermédiaire B_4U formée à l'état solide aux alentours de 2200°C [6.2].

L'analyse par diffraction des rayons X de la charge (Figure 6-13) n'a révélé qu'une seule phase chimique formée à 2200°C au lieu des deux phases prévues par

GEMINI2 (un borure proche du composé B_4U et un oxyde proche du composé UO_2) : il s'agit du composé ternaire B_2CU . Les pics du composé B_4U prédit par GEMINI2 ne sont pas présents sur le spectre. Les pics du carbone apparaissant sur le spectre peuvent être attribués au carbone graphite du creuset. En effet, une partie du creuset a été broyée avec la charge lors de la préparation pour l'analyse par DRX.

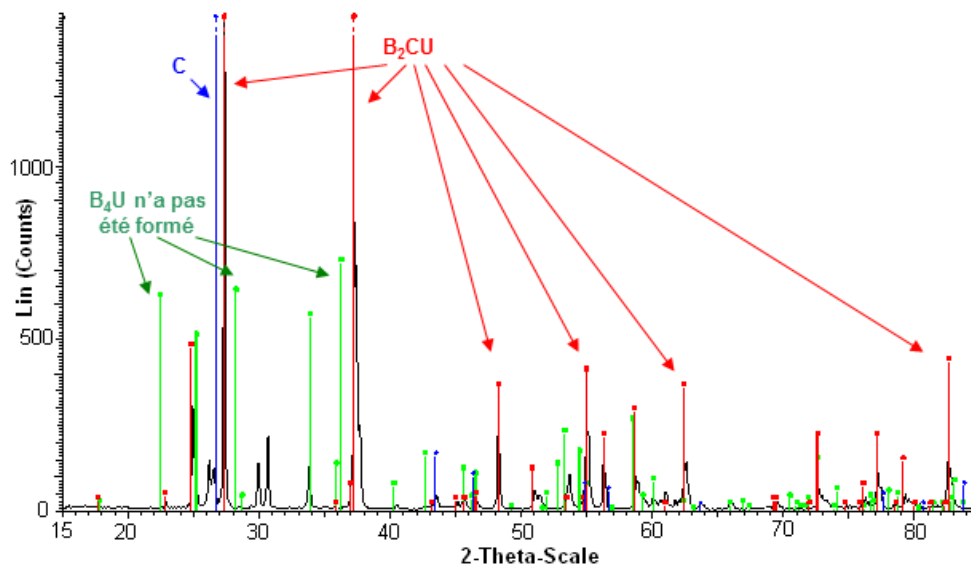
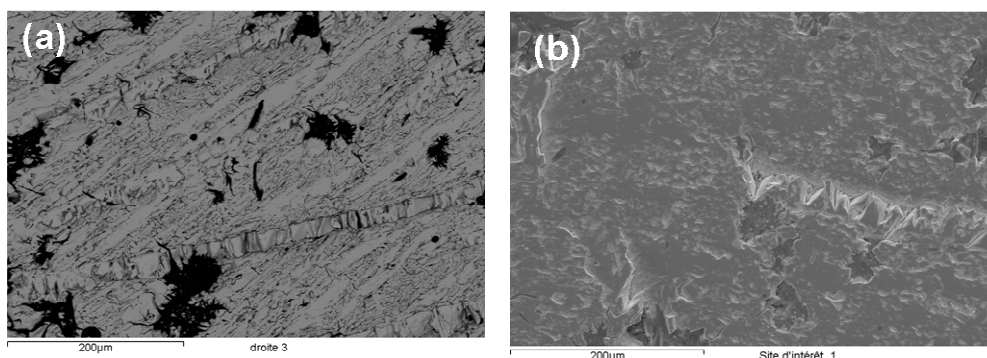


Figure 6-13 : Spectre DRX de la charge fondue $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C}$ dans un creuset en graphite après le refroidissement

L'analyse de la charge au MEB, couplé à l'analyse chimique EDX, a confirmé cette observation. Les images MEB représentatives de l'échantillon sont représentées sur la Figure 6-14.



Phases visibles	B	C	O	U
Matrice (grise claire)	31 %mol	56 %mol	4 %mol	9 %mol

Figure 6-14 : Images MEB couplée à l'analyse chimique EDX semi-quantitative de la charge issue de la fusion du mélange de composition massique 91,5% UO_2 + 8,5% B_4C dans un creuset en graphite

Sur ces images de la Figure 6-14 une seule phase a été détectée, contenant les éléments U, B et C. Les proportions moyennes de ces trois éléments obtenues à partir de l'analyse EDX ne correspondent pas à la phase B_2CU . Cependant, comme déjà vu dans le Chapitre 5, § 5.3, une erreur importante est induite par l'analyse des éléments très légers B et C à côté d'U qui a une masse atomique élevée.

Afin de comprendre les résultats obtenus expérimentalement qui ne correspondent pas aux calculs GEMINI2 relatifs au mélange UO_2 – B_4C , d'autres calculs GEMINI2 + Nuclea_08 ont été effectués en ajoutant du carbone dans ce mélange UO_2 – B_4C . En effet, on a vu précédemment que la charge étudiée a été polluée par du carbone provenant du creuset en graphite. Les résultats de ces derniers calculs sont représentés sur la *Figure 6-15*, où les fractions massiques des différents matériaux sont tracées en fonction de la température de l'essai. Les phases présentes au chauffage et au refroidissement ne sont pas les mêmes car on a considéré lors des calculs que les gaz étaient évacués au fur et à mesure de leur formation. La quantité de graphite introduite dans le système a été fixée arbitrairement à 1/3 de la masse totale. La proportion de B_4C par rapport à l' UO_2 est la même que lors du calcul représenté sur la *Figure 6-9*.

D'après la *Figure 6-15*, UO_2 et B_4C interagissent en présence de carbone pour former le composé B_2CU à partir de 1800°C . Ce composé fond ensuite à partir de 2000°C et l'ensemble du mélange devient totalement liquide à 2200°C , la température maximale de l'expérience. On note que le dégagement de gaz, principalement du CO, n'est pas bien visible sur la figure car la phase gazeuse a été retranchée du système à chaque pas de température. Il y a néanmoins un pic de relâchement vers 1850°C .

Ces calculs GEMINI2 sont en total accord avec les résultats expérimentaux où le mélange étudié a complètement fondu à 2200°C et où le composé B_2CU a été le seul composé formé. Les projections de liquide observées sur la paroi extérieure du creuset et les perturbations sur la mesure de température par le haut du creuset sont probablement dues à l'émission gazeuse.

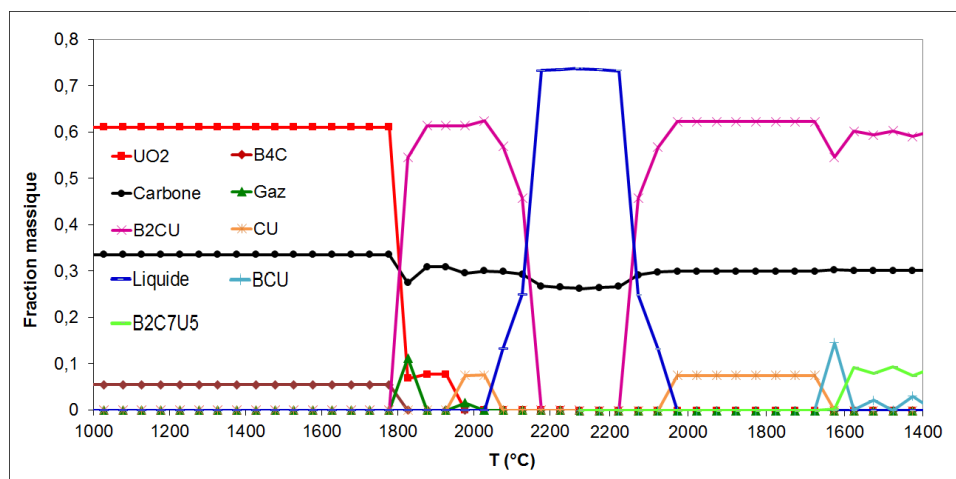


Figure 6-15 : Calcul GEMINI2 + NUCLEA_08 reproduisant l'essai d'interaction 91,5% UO_2 + 8,5% B_4C (composition massique) qui simule la fusion d'un SAC sans acier, avec l'excès de carbone dans le mélange. Sur la courbe sont tracées les fractions massiques des produits présents en fonction de la température, au cours du chauffage puis du refroidissement.

Même si cet essai n'a pas permis de confirmer la formation de deux phases immiscibles à haute température, il a été très positif. En effet, malgré la carburation du mélange, cette expérience effectuée dans le creuset en graphite valide les calculs faits à l'aide du logiciel GEMINI2 couplé à la base de données Nuclea_08, pour le système chimique (B, C, O, U) considéré.

6.2.2.4. Essai dans un creuset en tungstène : Essai CORSICCA 1_2e

Un creuset tungstène a été choisi pour reproduire l'essai d'interaction du mélange de composition massique 91,5% UO_2 + 8,5% B_4C tout en s'affranchissant du problème de pollution de la charge par le graphite.

6.2.2.4.1 Procédure expérimentale

Le creuset en tungstène contenant le mélange de composition massique 91,5% UO_2 + 8,5% B_4C a été chauffé dans le four VITI dans la même configuration que le creuset en graphite. La procédure générale d'essai décrite dans le Chapitre 5 a été suivie. Le chemin thermique de l'essai est indiqué sur le graphe de la *Figure 6-16*. Il s'agissait de chauffer le creuset pendant 120 min jusqu'à 2400°C (température mesurée sur le côté du creuset). La vitesse moyenne de chauffe était de 20°C/min. Le palier à 2400°C a duré 30 min. La température de 2400°C n'a pas pu être dépassée car on a vu lors des essais préliminaires (Chapitre 5) que le creuset en tungstène fond entre 2400°C et 2600°C en présence d u bore et/ou de carbone. Comme lors des essais précédents, le refroidissement rapide a été assuré par la coupure du générateur de l'induction. L'enceinte était balayée au cours de l'essai par de l'argon avec un débit de 5 L/min. La pression de l'enceinte était maintenue à $1,8 \cdot 10^5$ Pa.

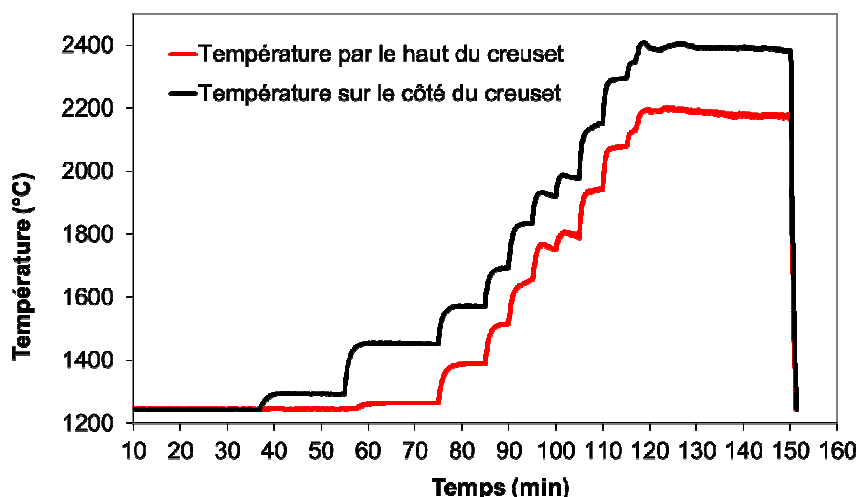


Figure 6-16 : Courbe de températures (température en fonction de la durée de l'essai) enregistrée au cours de l'essai CORSICCA 1_2e relatif à l'interaction UO_2 – B_4C dans un creuset en tungstène. Aucun palier de solidification n'est visible au refroidissement.

6.2.2.4.2 Résultats et discussion

Le creuset en tungstène contenant le mélange de composition massique 91,5% UO_2 + 8,5% B_4C , après le chauffage jusqu'à 2400°C et le refroidissement, peut être visualisé sur les photos de la *Figure 6-17*. Contrairement au cas du creuset en graphite, la charge, sous forme de poudre compactée, est restée décollée des parois internes du creuset ((a) et (b)). L'aspect de poudre frittée de la charge témoigne de la non fusion de cette dernière à 2400°C. Ce résultat est tout à fait en accord avec les calculs GEMINI2, représentés sur la *Figure 6-9*, où à 2400°C le mélange UO_2 – B_4C interagit à l'état solide mais n'a pas encore fondu.

Quant au creuset en tungstène, celui-ci a commencé à fondre pendant l'essai (*Figure 6-19 (c)*). Cette observation confirme la température maximale de 2400°C à ne pas dépasser avec un creuset en tungstène dans la configuration de l'essai

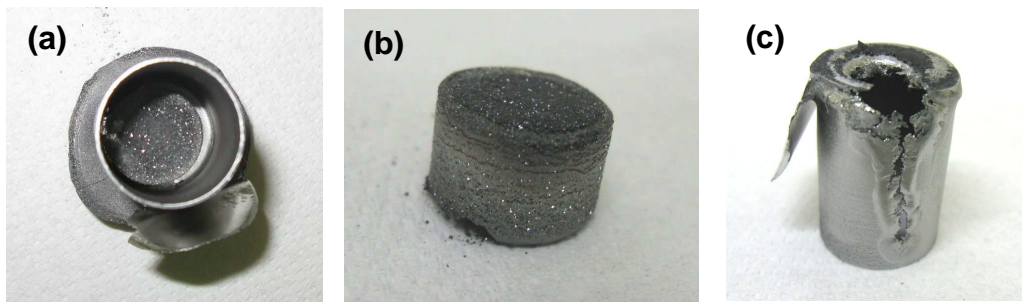


Figure 6-17 : (a) Vue du creuset en tungstène contenant la charge $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C}$ après le chauffage jusqu'à 2400°C et le refroidissement (b) Charge $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C}$ correspondante (c) Creuset à l'envers – le fond du creuset a commencé à fondre. Le diamètre externe du creuset est de 20 mm.

Les courbes de température de la *Figure 6-16* confirment également que la charge n'a pas fondu au cours de l'essai. En effet, les deux courbes présentent toujours un décalage constant d'environ 200°C au chauffage. A aucun moment une croissance plus rapide de la mesure de température par le haut du creuset témoignant expérimentalement de la fusion de la charge et de son homogénéisation n'est observée. De plus, aucun palier de solidification n'apparaît au refroidissement.

L'échantillon a été analysé par DRX (*Figure 6-18*). L'analyse au MEB n'a pas pu être effectuée à cause du manque de tenue de l'échantillon. Cette fois-ci, même si la charge n'a pas fondu, la formation partielle du composé B_4U a eu lieu. Exactement comme prévu par les calculs GEMINI2, ce composé a été détecté dans la charge non fondue après le refroidissement aux côtés de l' UO_2 en excès qui n'a pas réagi.

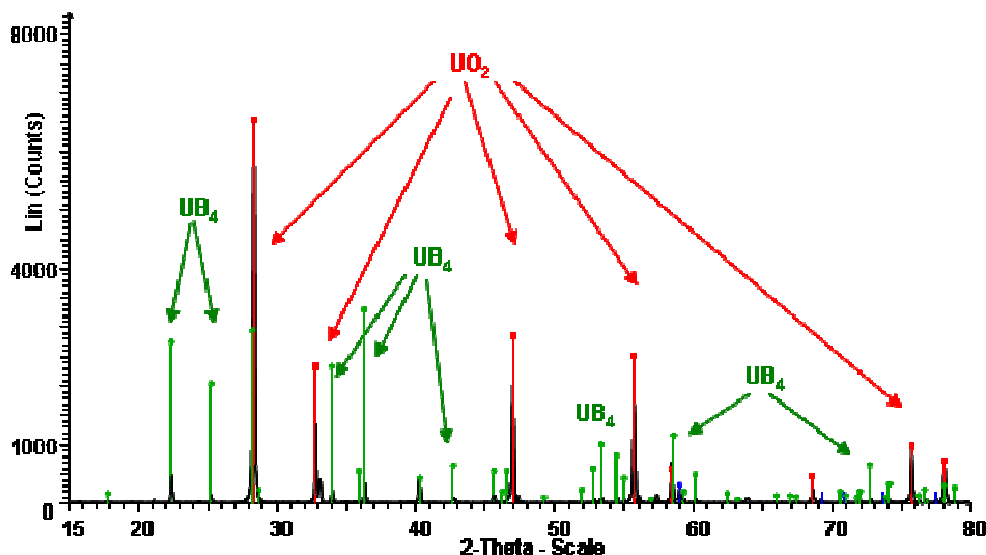


Figure 6-18 : Spectre DRX de la charge $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C}$ chauffée jusqu'à 2400°C (palier à 2400°C pendant 30 min) dans un creuset en tungstène, après le refroidissement

Les deux composés UO_2 et B_4U coexistant expérimentalement à l'état solide à 2400°C , il est très probable qu'à plus haute température la formation de deux liquides immiscibles, un borure et un oxyde, ait lieu. Il est donc vraisemblable que pendant l'accident hypothétique de fusion du cœur du réacteur, l'élément absorbant

bore se trouve séparé d'une partie importante de la matière fissile contenue dans la phase oxyde.

6.2.2.5. Etude des dégagements gazeux au cours de l'interaction UO_2 – B_4C

6.2.2.5.1 Etude des dégagements gazeux dans VITI

Les dégagements gazeux au cours de l'interaction UO_2 – B_4C ont pu être constatés dans l'installation VITI uniquement visuellement et en mesurant la perte de masse des charges chauffées (mais seulement en cas d'absence d'interaction entre le creuset et la charge).

La perte de masse de 12 % de la charge CORSICCA 1_2e par rapport à la charge initiale peut être attribuée à l'émission gazeuse pendant l'interaction UO_2 – B_4C .

Un calcul GEMINI2 a été réalisé en isochore pour estimer la perte de masse de cette charge en reproduisant l'essai CORSICCA 1_2e. Pour cela, à chaque palier de chauffage, le volume a été fixé à $V(\text{VITI}) + \text{débit gaz} \times \text{durée de palier}$. Pour chaque palier de température les gaz produits au palier précédent ont été considérés évacués du système. Les quantités de gaz produits pendant chaque palier de température ont été regroupées dans le *Tableau 6-3*. En tout, la perte de masse calculée par GEMINI2 est de l'ordre de 22%, ce qui est supérieur à la valeur expérimentale. Cependant l'ordre de grandeur est correct. Cette différence dans la perte de masse peut s'expliquer par le fait qu'en réalité tout le gaz n'a pas été en équilibre avec la charge mais uniquement une partie de celui-ci. On note que lors des calculs le débit de gaz, ainsi que la masse initiale de l'échantillon ont été légèrement surestimés (débit fixé à 5 L/min au lieu de 4,6 L/min et masse fixée à 10 g au lieu de 9,1 g), ce qui peut également expliquer en partie la différence de perte de charge.

T palier (°C)	Durée de palier (min)	m totale échantillon simulée (g)	m perdue par émission gazeuse (g)	Perte de masse (%)
1800	5	10,00	2,91	1,7
1900	5	9,95	6,24	0,3
2000	5	9,93	6,39	4,8
2100	5	9,77	4,72	6,4
2300	5	9,30	0,25	6,3
2400	30	9,30	1,55	2,9

Tableau 6-3 : Estimation par GEMINI2 de la perte de masse de l'échantillon CORSICCA 1_2e

Egalement, un débitmètre placé à la sortie du four permettait de suivre l'augmentation du débit des gaz sortant et donc du volume des gaz évacués à chaque fois que la puissance du générateur d'induction (et donc la température) a été augmentée au cours de l'étape du chauffage. La courbe permettant de suivre le volume de gaz évacué V au cours de l'essai CORSICCA 1_2e (chauffage du mélange de composition massique 91,5% UO_2 + 8,5% B_4C jusqu'à 2400°C dans un creuset en tungstène) est tracée sur la *Figure 6-19*. On note que cette courbe suit la droite $V = 4,6 \cdot t$ représentée en pointillés (avec 4,6 le débit d'argon de sortie, à l'équilibre avec le débit d'entrée (en L/min) et t la durée de l'essai). Cependant, des augmentations ponctuelles du volume des gaz évacués peuvent être observées à chaque élévation de température. Ces augmentations peuvent être en grande partie attribuées au chauffage lui-même. En effet, la pression de l'enceinte qui augmentait

avec la température a entraîné les ouvertures ponctuelles du déverseur. Ceci est d'autant plus vrai que les pics de volume (dus à des pics de pression dans l'enceinte) ont été présents dès les basses températures, inférieures à 1200°C , alors que les calculs GEMINI2 ne prévoyaient la formation des gaz qu'à partir de 1800°C environ.

Jusqu'à environ 1600°C , le volume augmentait ponctuellement d'une quinzaine de litres. Ensuite, lorsque la température a été augmentée à environ 1700°C , le volume des gaz ponctuellement évacués a augmenté, passant à environ 100 L pour chaque pas de température. Ceci signifie, que l'atmosphère du four VITI a été renouvelée à chaque pas de température (enceinte VITI a un volume de 66 L). Cette augmentation importante du volume des gaz coïncide avec les calculs GEMINI2 qui prévoient le début de dégagement gazeux dû à l'interaction UO_2 – B_4C à partir de 1800°C environ. Il est ainsi possible qu'une phase gazeuse soit formée à partir de 1700°C environ au cours de l'essai. Lorsque le palier de température final de 2400°C a été atteint, les augmentations du volume des gaz ne sont plus observées. Ceci est probablement dû à la fin du dégazage de la charge à cette température.

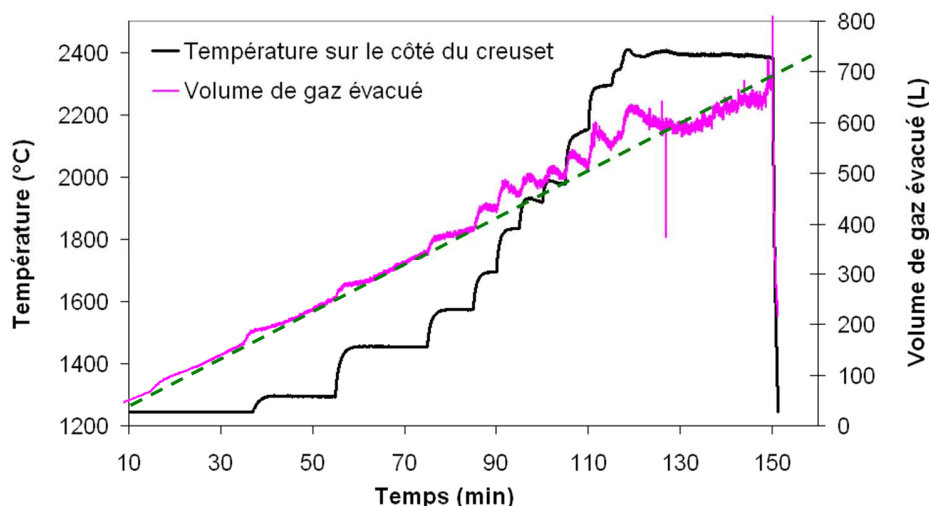


Figure 6-19 : Courbe de température (température en fonction de la durée de l'essai) enregistrée au cours de l'essai CORSICCA 1_2e relatif à l'interaction UO_2 – B_4C dans un creuset en tungstène. A ce tracé de température est superposé le volume des gaz évacués du four VITI. Un dégagement gazeux plus important est observé à partir de 1700°C environ. Ceci peut être attribué au dégagement gazeux dû à l'interaction UO_2 – B_4C .

La plate-forme expérimentale n'étant pas équipée d'un spectromètre de masse, l'analyse chimique des gaz de sortie du four VITI n'a pas pu être effectuée.

6.2.2.5.2 Etude des dégagements gazeux dans NERMAG

L'essai de chauffage du mélange UO_2 – B_4C a été reproduit au CEA de Saclay, au Département de Physico-Chimie (DPC), au Laboratoire de Modélisation, de Thermodynamique et de Thermochimie (LM2T). Ce laboratoire possède l'installation NERMAG qui est un spectromètre de masse à haute température (SMHT), couplé à une cellule d'effusion de Knudsen. Cette installation a été décrite dans le Chapitre 5, § 5.2.2.2.

L'essai consistait à faire chauffer le mélange 90% UO_{2+x} + 10% B_4C en masse dans un creuset en tungstène (essai équivalent à la campagne d'essai CORSICCA 1_2 simulant la fusion d'un assemblage avec un système d'arrêt complémentaire SAC).

La charge avait une masse totale d'environ 3 g. La température a été mesurée par un thermocouple centré à l'intérieur du porte-cellule en tantale et par un pyromètre optique par visée au travers du trou d'effusion des cellules.

L'échantillon a été chauffé jusqu'à 1800°C suivant le chemin thermique représenté sur la *Figure 6-20*. A cette température, la fusion du mélange n'a pas eu lieu, ce qui est en accord avec les essais réalisés dans VITI. Par contre une émission gazeuse importante a été détectée.

Le SMHT a permis d'analyser la phase gazeuse en mesurant les signaux d'ions sur les masses 28 (CO), 44 (CO_2), 54 (B_2O_2) et en mesurant les pressions partielles de ces gaz (proportionnelles au produit I.T). Le produit I.T est représenté sur la *Figure 6-20* avec la courbe de température en fonction de la durée de l'essai. D'après cette figure, la production majoritaire de CO et de CO_2 a eu lieu dès les basses températures. Ensuite, la production de B_2O_2 a été détectée à partir de 1800°C. La production de B_2O_2 à partir de 1800°C est en total accord avec les prévisions GEMINI2 présentées dans le Chapitre 4.

GEMINI2 a également prévu la formation de monoxyde de carbone majoritaire. La formation du CO_2 n'a pas été prédite mais semble logique du fait de la très bonne stabilité de ce gaz. Dans tous les cas, la formation majoritaire des oxydes de carbone est une preuve de la réduction de l' UO_2 par le B_4C , prédite par GEMINI2. Les oxydes de carbone ont été détectés dès les basses températures car cet essai de chauffage a été réalisé sous vide, contrairement aux essais dans VITI et aux simulations GEMINI2 ($\approx 2 \cdot 10^5$ Pa).

L'augmentation de la quantité des gaz non condensables CO et CO_2 en fonction de la température n'est pas bien visible sur la *Figure 6-20* du fait des fortes pressions de ces gaz. En effet, les capacités de pompage de l'installation sous vide secondaire saturant et ne sont pas en mesure d'aspirer instantanément les forts relâchements de gaz non condensables. Ainsi, la prochaine étape de cette étude sera effectuée dans des domaines de composition où les oxydes de carbone ne constituent pas les espèces prépondérantes de la phase gazeuse. Ainsi, les oxydes de bore gazeux pourront être mieux détectés. Ces domaines de composition seront calculés de façon prédictive grâce à l'utilisation de la base de données FUELBASE, développée au sein du laboratoire LM2T [6.5].

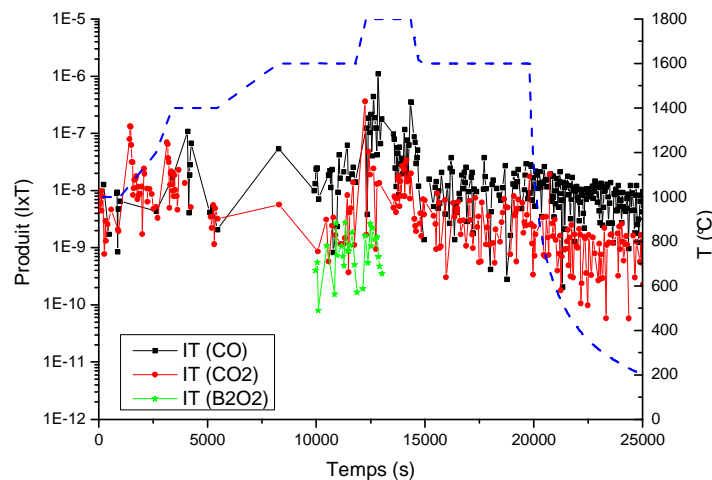


Figure 6-20 : Première analyse de la phase gazeuse formée au cours du chauffage du mélange de composition massique 90% UO_{2+x} + 10% B_4C , effectuée à l'aide du spectromètre de masse à haute température au CEA Saclay

L'étude thermodynamique au LM2T avec la base de données FUELBASE a permis de corroborer la production majoritaire de CO et dans une moindre mesure de CO_2 lors de l'interaction UO_2 – B_4C (Figure 6-21 (a)).

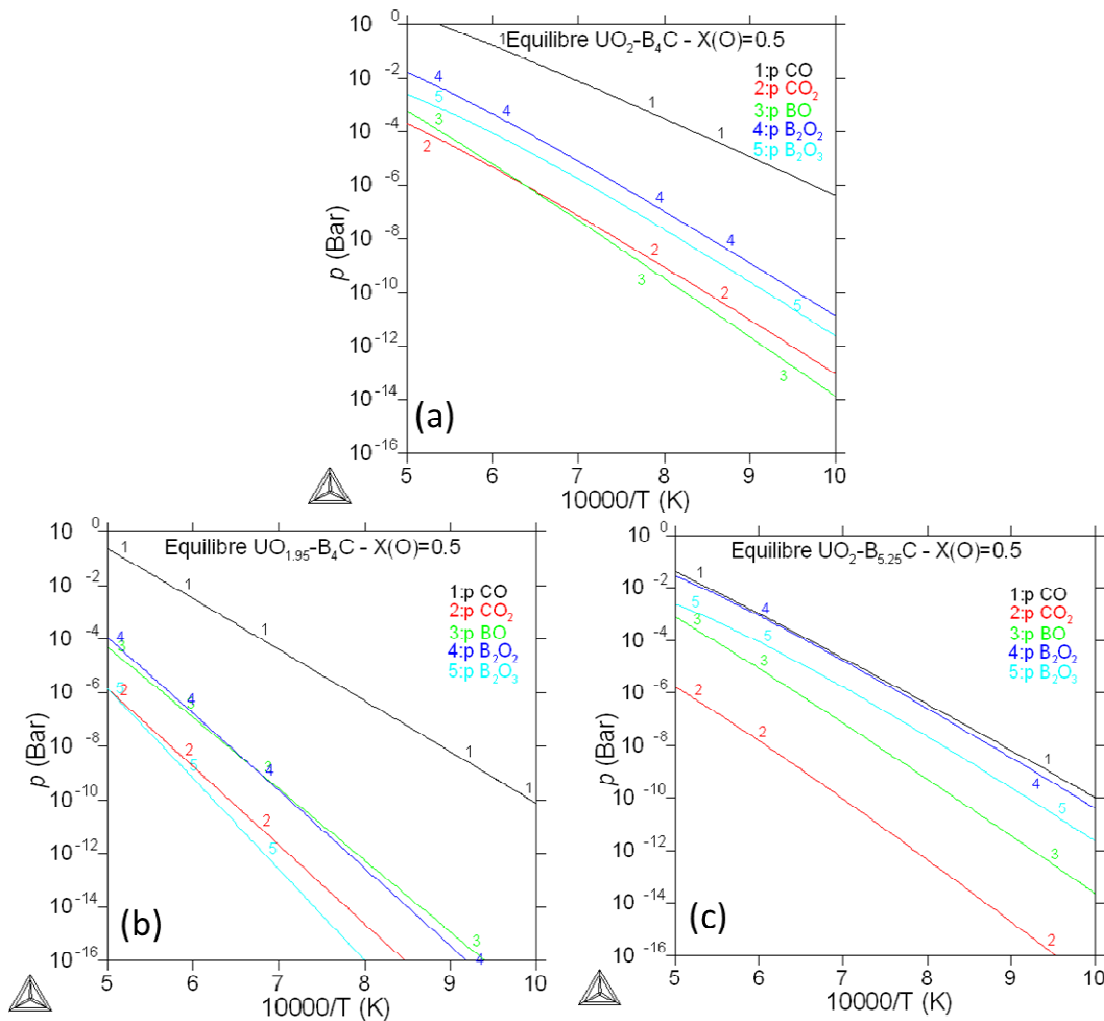


Figure 6-21 : Calcul des pressions d'équilibre en utilisant la base de données FUELBASE lors de l'interaction entre (a) UO_2 et B_4C (20 %mol de C), (b) $\text{UO}_{1.95}$ et B_4C (20 %mol de C) et (c) UO_2 et $\text{B}_{5.25}\text{C}$ (16 %mol de C)

Cette étude a également mis en évidence l'influence de la stœchiométrie sur les pressions partielles théoriques des gaz produits. Sur la Figure 6-21 sont représentées les pressions partielles des gaz en fonction de la température (entre 727°C et 1727°C) dans le cas de l'interaction UO_2 – B_4C ((a), référence), $\text{UO}_{1.95}$ – B_4C ((b)) et UO_2 – $\text{B}_{5.25}\text{C}$ ((c)). Le composé $\text{B}_{5.25}\text{C}$ se trouve à 16 %mol de C sur le diagramme de phases B – C de la Figure 3-9 (Chapitre 3), c'est-à-dire à gauche de la fusion congruente (à environ 18 %mol de C). Avec le B_4C on se trouve à 20 %mol de C, c'est-à-dire à droite de cette fusion congruente – c'est aussi le cas du carbure de bore utilisé dans le réacteur Phénix (à 21 ± 2 %mol de C).

La sur-stœchiométrie d' UO_2 n'a pas d'effet sur les pressions calculées, les pressions ne devraient donc pas évoluer en fonction du taux de combustion du combustible [6.6]. Par contre, une légère sous-stœchiométrie d' UO_2 ($\text{UO}_{1.95}$) fait radicalement chuter les pressions d'équilibre pour tous les gaz d'approximativement un facteur 100 à 1727°C ((b)). Les poudres d' UO_2 utilisées pour nos essais sont légèrement sur-

stœchiométriques (oxydation à l'air). Concernant l'influence de la stœchiométrie du B_4C , ce sont les pressions de CO et de CO_2 qui chutent de deux ordres de grandeur environ ((c)). Ainsi, utiliser un carbure de bore pauvre en C (liquidus à gauche de la fusion congruente) permettrait de limiter la formation des oxydes de carbone. La température de liquidus d'un tel carbure de bore serait plus faible (jusqu'à 300°C de différence) que pour le carbure de bore utilisé dans Phénix. Cependant cet abaissement de température du liquidus favoriserait le mélange entre le combustible et le carbure de bore.

6.2.2.6. Conclusion sur l'interaction UO_2 – B_4C

Des essais d'interaction entre 91,5% UO_2 et 8,5% B_4C en masse, simulant la fusion d'un assemblage avec un système d'arrêt complémentaire SAC, ont été réalisés dans le four VITI afin de vérifier les calculs effectués préalablement à l'aide du logiciel GEMINI2 couplé à la base de données Nuclea_08. Ces calculs prévoyaient la formation d'une phase gazeuse à partir de 1800°C environ, ainsi que la formation de deux phases immiscibles à l'état fondu : une phase borure issue de la réduction de l' UO_2 par le B_4C et une phase oxyde qui serait composé en majorité de l' UO_2 en excès.

Lors des premiers essais, la charge a été chauffée jusqu'à 2200°C dans un creuset en graphite muni d'un revêtement en ZrC . Ce revêtement n'ayant pas joué son rôle de barrière protectrice, la charge a été fortement carburée, ce qui a fait abaisser la température de solidus de la charge. Le solidus a été mesuré, égal à 2000°C , au lieu des 2400°C prévus par GEMINI2. Malgré cette carburation, cet essai a permis de montrer l'affinité du bore pour l'uranium : un borocarbure d'uranium a été formé. Lorsque la simulation de l'essai CORSICCA 1_2b a été refaite à l'aide de GEMINI2 en présence de carbone en excès, la température de solidus expérimentale de 2000°C , ainsi que la formation d'une seule phase de type B_2CU ont été retrouvées avec une très bonne précision.

Afin de s'affranchir de la carburation du mélange, un essai d'interaction entre 91,5% UO_2 et 8,5% B_4C en masse a été effectués dans un creuset en tungstène, pour un chauffage jusqu'à 2400°C . Même si au cours de cet essai la fusion de la charge n'a pas été atteinte, les calculs GEMINI2 ont été confirmés. En effet, la non fusion de la charge a été prévue aux températures de cet essai et comme prévu, un mélange UO_2 – B_4U a été obtenu à l'état solide. Concernant la formation de la phase gazeuse, celle-ci a été confirmée dans VITI par la mesure de perte de masse de l'échantillon et par la mesure du débit à la sortie du four. Les gaz ont pu être analysés à l'aide d'un spectromètre de masse à haute température au CEA à Saclay. Ces analyses permettent de conclure sur la formation d'oxydes de carbone et de bore également prévus par GEMINI2. Ainsi, les calculs GEMINI2 + Nuclea_08 peuvent être considérés comme valides pour le système UO_2 – B_4C (– C) pour les températures des essais réalisés.

Sachant que les deux composés UO_2 et B_4U coexistent expérimentalement à l'état solide à 2400°C comme prévu par GEMINI2, il est très probable qu'à plus haute température la formation de deux liquides immiscibles, un borure et un oxyde, ait lieu. Il se peut donc que pendant l'accident hypothétique de fusion du cœur du réacteur, l'élément absorbant bore se trouve en partie séparé de la matière fissile

contenue dans la phase oxyde. Deux cas peuvent alors se produire. Le cas favorable serait celui de la masse de la matière fissile contenue dans la phase oxyde suffisamment diminuée par la formation de la phase borure pour ne jamais devenir critique : dans ce cas, la recriticité au sein de cette phase oxyde serait évitée. Dans le cas contraire, celui d'une masse de matière fissile supérieure à la masse critique dans la phase oxyde, les neutrons pourraient ne pas être absorbés du fait de l'absence du bore dans cette phase et provoquer une recriticité.

Afin de s'affranchir du risque de séparation des phases dans le cas de l'utilisation du carbure de bore en tant que matériau absorbant dans les RNR-Na de génération IV, un autre type d'absorbants doit être recherché. L'utilisation des matériaux absorbants oxydes, tels que l'oxyde d'euprasiu ou d'oxyde de hafnium, formant des oxydes avec la matière fissile oxyde serait une solution préférable [6.7].

6.3. Essais CORSICCA 2 : Interaction UO_2 – Matériaux sacrificiels oxydes

Des matériaux sacrificiels oxydes pour le récupérateur de corium ont été présélectionnés dans le Chapitre 3 : il s'agit des mélanges Al_2O_3 – Eu_2O_3 et Al_2O_3 – HfO_2 . On rappelle que l'intérêt des oxydes Eu_2O_3 et HfO_2 est d'abaisser la température de fusion de l'alumine au contact avec la matière oxyde fissile, mais surtout d'apporter un caractère absorbant à cette dernière (Al_2O_3 n'est qu'un diluant). Ces deux oxydes absorbants peuvent également être envisagés en tant que solutions alternatives dans les systèmes d'arrêt complémentaires passifs à l'absorbant carbure de bore dont l'interaction avec l' UO_2 semble conduire à la ségrégation et à la volatilisation d'une partie significative du bore.

Contrairement au carbure de bore, les oxydes sacrificiels pour le récupérateur de corium sont des matériaux nouveaux, jusque-là non envisagés pour être placés dans un RNR-Na. C'est pourquoi les proportions des matériaux étudiés ne correspondent pas cette fois-ci au cas réacteur antérieur. L'étude présentée dans ce paragraphe est une étude des diagrammes de phases. A notre connaissance, les systèmes chimiques ternaires UO_2 – Al_2O_3 – Eu_2O_3 et UO_2 – Al_2O_3 – HfO_2 ne sont pas décrits à ce jour. C'est pourquoi, l'objectif de l'étude expérimentale de ces systèmes était d'apporter les premiers points caractéristiques sur les diagrammes de phases ternaires correspondants. La dilution maximale à température minimale de la matière fissile étant souhaitée, le premier point caractéristique recherché était l'eutectique ternaire. Il s'agissait bien évidemment également de vérifier la bonne miscibilité entre les oxydes sacrificiels et l' UO_2 .

L'établissement des diagrammes des phases ternaires passe tout d'abord par une bonne connaissance des diagrammes binaires inclus dans les systèmes ternaires. Ainsi, nous avons commencé l'étude expérimentale par l'étude des diagrammes binaires UO_2 – Al_2O_3 , UO_2 – Eu_2O_3 , Al_2O_3 – Eu_2O_3 et Al_2O_3 – HfO_2 . Les compositions étudiées étaient proches des compositions eutectiques reportées par la littérature (voir Chapitre 3). Le système binaire UO_2 – HfO_2 n'a pas pu être étudié pour des raisons techniques. En effet, par analogie avec le système UO_2 – ZrO_2 (démontrée dans le Chapitre 4), le point indifférent UO_2 – HfO_2 devrait se situer à une

température supérieure à la température maximale pouvant être atteinte dans l'installation VITI.

6.3.1. Etude des diagrammes de phases binaires

6.3.1.1. Système UO_2 – Al_2O_3

6.3.1.1.1 Objectifs

Nous avons vu dans le Chapitre 3, § 3.2.4. que des divergences existent entre différents auteurs des diagrammes des phases UO_2 – Al_2O_3 . Si, les auteurs sont à peu près d'accord sur la composition (48% UO_2 – 52% Al_2O_3 en masse) et la température (entre $1915 \pm 15^\circ\text{C}$) de l'eutectique, Lambertson & Mueller [6.8] ont trouvé un domaine entre 24 et 53% d' Al_2O_3 en masse où les deux liquides seraient immiscibles.

L'objectif de cette étude est donc de vérifier la composition et la température de l'eutectique et de déterminer la présence ou non de la lacune de miscibilité dans ce mélange. Les lacunes de miscibilité ne sont pas souhaitées dans le système matériau sacrificiel – combustible car elles ne favoriseraient pas la dilution de la matière fissile dans le récupérateur de corium. L'ensemble des essais relatifs à l'étude du binaire UO_2 – Al_2O_3 a été intitulé CORSICCA 2_Al_1.

6.3.1.1.2 Eutectique dans le système UO_2 – Al_2O_3

- Procédure expérimentale

La charge de composition massique 48% UO_2 – 52% Al_2O_3 a été portée jusqu'à la fusion dans un creuset en graphite muni préalablement d'un revêtement en ZrC. L'essai a été intitulé CORSICCA 2_Al_1a.

Les courbes de température sur le côté du creuset et par le haut du creuset sont déterminées en fonction de la durée de l'essai (Figure 6-22).

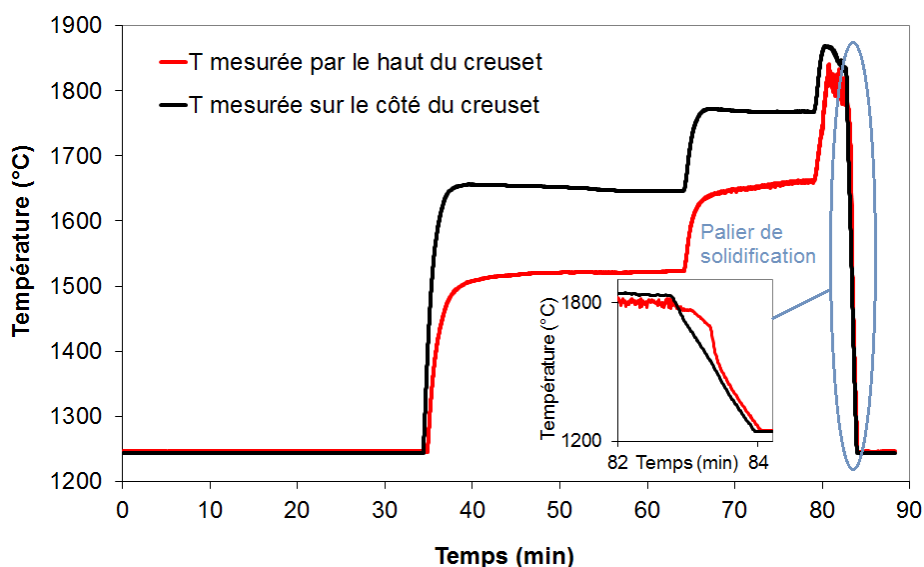


Figure 6-22 : Courbe de températures (température en fonction de la durée de l'essai) enregistrée au cours de l'essai CORSICCA 2_Al_1a relatif à l'interaction UO_2 – Al_2O_3 dans un creuset en graphite, en proportions massiques de l'eutectique 48% UO_2 – 52% Al_2O_3 . La température maximale de l'essai était de $1870 \pm 35^\circ\text{C}$. Le palier de solidification est visible au refroidissement.

La charge a été chauffée en 80 min jusqu'à $1870 \pm 35^\circ\text{C}$. Ensuite, le générateur d'induction a été coupé ce qui a assuré un refroidissement rapide, de l'ordre de $500^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 1870 et 1200°C . L'essai a été effectué sous balayage d'argon à 5 L/min . La pression de l'enceinte a été maintenue à $1,8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ pendant tout l'essai. Concernant la pression et le balayage d'argon, la procédure d'essai est la même pour tous les essais présentés dans la partie 6.3. Par la suite, les conditions particulières des essais (nom de l'essai, composition du mélange étudié, creuset utilisé, température maximale) seront décrites dans la légende des figures représentant les courbes de température.

- Résultats et discussion

Le creuset issu de l'essai CORSICCA 2_Al_1a peut être visualisé sur la *Figure 6-23*. Il a été découpé afin de pouvoir analyser la charge après refroidissement. Aucune interaction entre le creuset en graphite et la charge (*Figure 6-23 (b)*) ne semble avoir lieu à la température de l'essai de 1870°C . On note qu'un mélange $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ porté à 2000°C (essai supplémentaire non décrit ici) a dissout le revêtement. L'étude relative à la tenue du revêtement en ZrC est décrite en Annexe A15. Cette étude a permis de conclure sur la résistance du revêtement en ZrC au mélange $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ seulement jusqu'à 2000°C [6.2].

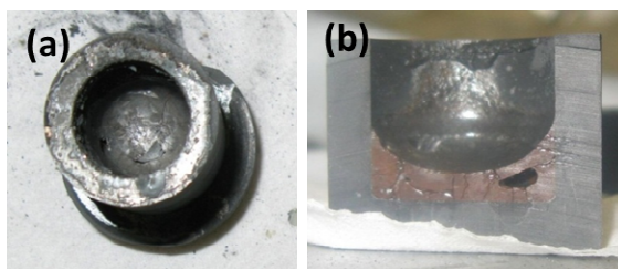


Figure 6-23 : Creuset en graphite initialement revêtu de ZrC, après l'essai d'étude du mélange $52\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 48\% \text{ UO}_2$ en proportions massiques eutectiques. Le diamètre externe du creuset est de 25 mm . (a) Vue du dessus (b) Section longitudinale du creuset. Le revêtement a bien résisté à la charge portée à $1870^\circ\text{C} (\pm 35^\circ\text{C})$.

L'observation des courbes de température au refroidissement de la *Figure 6-22* permet de déterminer la température de l'eutectique. En effet, lors du refroidissement du mélange, on observe un palier de solidification à $1770 \pm 35^\circ\text{C}$ sur la courbe de température par le haut du creuset. Cette température expérimentale de l'eutectique est inférieure de 100°C comparativement aux données de la littérature (*Figure A2-3* de l'Annexe A2).

Le mélange étudié a été analysé par DRX. Le spectre correspondant se trouve en Annexe A17, sur la *Figure A17-1*. L'analyse DRX indique la présence d' UO_2 et d' Al_2O_3 , phases composant l'eutectique. Une partie du creuset a été broyée avec la charge ce qui explique le pic de graphite identifié.

Comme le montre la micrographie de la *Figure 6-24*, l'analyse au MEB du mélange confirme la formation d'un eutectique (structure fine) au milieu d'une structure plus grossière. Les phases blanches correspondent à l' UO_2 et les phases noires à l' Al_2O_3 .

La présence de carbone indique de manière qualitative la pollution du mélange par ce dernier. Cependant, l'analyse par DRX a permis de conclure qu'aucune carburation de la charge n'a eu lieu (pas de pics correspondant aux carbures). Ainsi, le carbone détecté par EDX n'influe pas sur les phases du mélange après fusion. En ne prenant pas en compte les éléments les plus légers (C et O), la composition en UO_2 et en Al_2O_3 de l'eutectique peut être déterminée. En pourcentage massique cela donne 53% Al_2O_3 – 47% UO_2 , ce qui est très proche de la composition eutectique attendue 52% Al_2O_3 – 48% UO_2 .

La pollution au carbone pourrait expliquer l'écart de 100°C de la température trouvée pour l'eutectique par rapport à celle de la littérature.

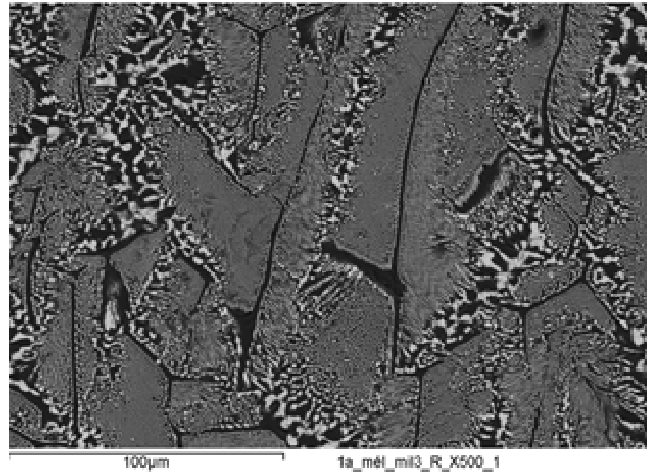


Figure 6-24 : Micrographie MEB accompagnée de l'analyse chimique EDS du mélange 52% Al_2O_3 + 48% UO_2 en proportions massiques eutectiques dans un creuset en graphite + ZrC

6.3.1.1.3 Lacune de miscibilité dans le système UO_2 – Al_2O_3

On cherche maintenant de confirmer ou d'infirmer l'existence de la lacune de miscibilité décrite par Lambertson et Mueller [6.8] pour la composition massique 60% UO_2 – 40% Al_2O_3 . Un creuset en tungstène a été utilisé pour éviter les problèmes de pollution au carbone obtenus précédemment, et encore plus marqués au-delà de 2000°C (Annexe A16). La charge fondue, issue de l'essai après refroidissement, peut être visualisée sur la Figure 6-25. Un dépôt d'aspect métallique à la surface de la charge constitué de tungstène légèrement oxydé a été identifié (par analyse EDX). Ce dépôt n'interagit pas avec la charge. Il permet de se placer en conditions réductrices qui sont comparables à ce que l'on attend en réacteur en présence de l'acier et des vapeurs de sodium.

D'après les courbes de températures, la température expérimentale du solidus du mélange étudié, correspondant à la température de l'eutectique, est de $1880 \pm 35^\circ\text{C}$ (Figure 6-26). Cette température est beaucoup plus proche de la valeur indiquée par la littérature que celle déterminée au cours de l'essai précédent ($1770 \pm 35^\circ\text{C}$). Ceci

est cohérent avec l'explication que l'abaissement de la température de l'eutectique serait dû à la pollution au carbone dans le cas de l'essai avec le creuset en graphite.

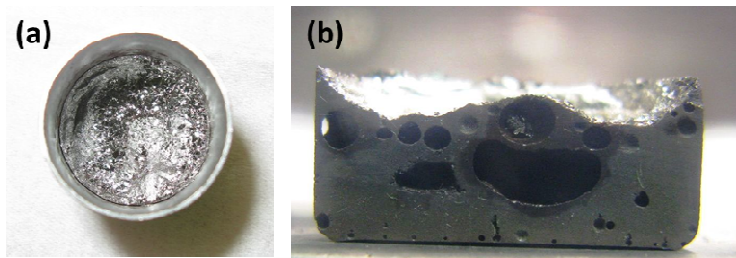


Figure 6-25 : Le mélange 40% Al_2O_3 + 60% UO_2 en proportions massiques après le chauffage jusqu'à 2200°C et le refroidissement. Le diamètre externe du creuset est de 20 mm. (a) Vue du dessus du creuset en tungstène (b) Section longitudinale de la charge.

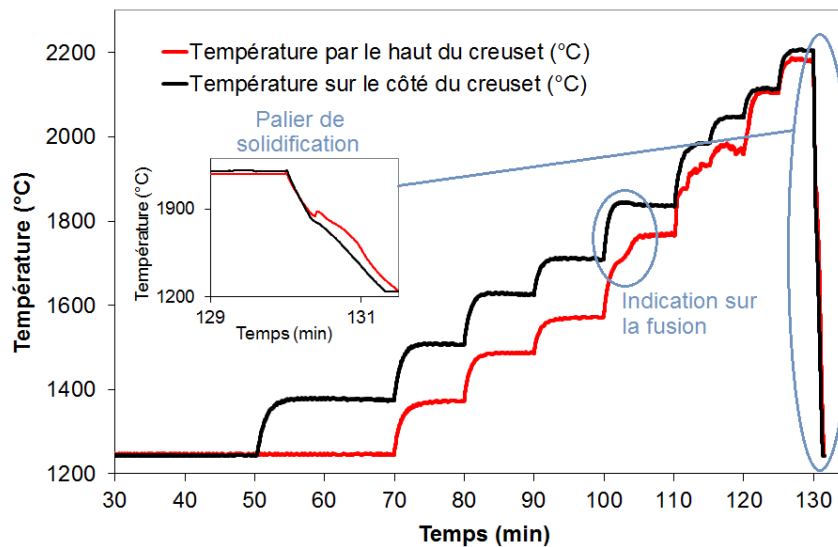
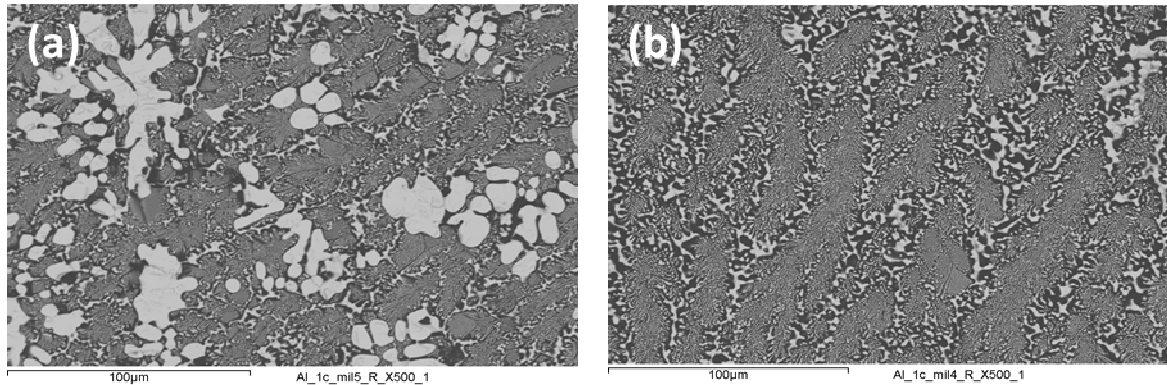


Figure 6-26 : Courbe de températures (température en fonction de la durée de l'essai) enregistrée au cours de l'essai CORISCCA 2_Al_1c relatif à l'interaction 60% UO_2 – 40% Al_2O_3 (composition massique) dans un creuset en tungstène, dans le but d'infirmier l'existence de la lacune de miscibilité. La température maximale de l'essai était de $2200 \pm 35^\circ\text{C}$. Le palier de solidification est visible au refroidissement.

Le spectre DRX correspondant (Annexe A17, *Figure A17-2*) permet de détecter les phases Al_2O_3 et à UO_2 , ce qui est en accord avec le diagramme de phases existant. Les faibles pics de tungstène et d'oxyde de tungstène sont dus à un dépôt de surface en tungstène oxydé, broyé avec la charge lors de la préparation.

Les micrographies MEB caractéristiques de la charge sont représentées sur la *Figure 6-27*. Le matériau présente des phases blanches proeutectiques identifiées comme UO_2 et un eutectique fin (dont la composition massique s'approche de la composition attendue : 53% UO_2 au lieu de 48%) au milieu d'une structure plus grossière. Cette structure plus grossière est composée de deux phases : une noire d'alumine et une blanche dont les zones les plus claires contiennent U et O, et les zones les plus sombres O, Al, U et W (légère pollution de ces phases par le creuset). L'étude par C. Guéneau et al. [6.9] des diagrammes O – U et O – U – Zr, donne des informations sur la morphologie typique d'une lacune de miscibilité : celle-ci fait apparaître des gouttelettes immiscibles avec une matrice. Pour le mélange massique 60% UO_2 – 40% Al_2O_3 , aucune microstructure de ce type n'a été trouvée. Ainsi,

l'existence de la lacune de miscibilité dans le système UO_2 – Al_2O_3 peut être infirmée.



	Composition atomique				
	Phase grossière			Eutectique	Phase blanche (fleur)
	Phase blanche		Phase noire		
	+	-			
O	73	72	64	68	74
Al	1	9	36	26	0
W	0	13	0	0	0
U	26	6	0	6	25

Figure 6-27 : Micrographies MEB faisant apparaître les phases blanches (a) et l'eutectique au milieu d'une phase plus grossière (a et b) accompagnées de l'analyse chimique EDX du mélange 40% Al_2O_3 + 60% UO_2 en proportions massiques après le chauffage jusqu'à 2200°C et refroidissement dans un creuset en tungstène

6.3.1.2. Système UO_2 – Eu_2O_3

6.3.1.2.1 Objectifs

Comme déjà vu dans le Chapitre 3, §3.2.4., un seul diagramme de phases UO_2 – Eu_2O_3 a été décrit (voir Annexe A2, *Figure A2-4*). Il a été construit expérimentalement en 1967 par L. N. Grossman et al. [6.10]. Selon eux, l'eutectique se situerait entre 70 et 80 % d' Eu_2O_3 (composition massique). Une importante solubilité d' Eu_2O_3 dans l' UO_2 a été également observée par les auteurs. Or, un contenant en tungstène a été utilisé pour contenir le mélange étudié, ce qui a conduit à une importante pollution des mélanges analysés.

L'objectif de l'étude présentée dans ce paragraphe est d'apporter plus de précisions sur le diagramme de phases UO_2 – Eu_2O_3 . On s'attachera en particulier à rechercher le point eutectique dans le système.

6.3.1.2.2 Recherche de l'eutectique dans un creuset en tungstène

Le mélange 25% UO_2 – 75% Eu_2O_3 a été porté jusqu'à la fusion dans un creuset en tungstène.

Au refroidissement, sur la courbe de températures de la *Figure 6-28*, aucun palier de solidification n'a été observé. Cependant lors du chauffage du creuset, pour un pourcentage de consigne générateur constant, une variation spontanée de la mesure

de température par le haut du creuset est observée, ce qui est associé expérimentalement au changement d'état de surface lors de la fusion du mélange. Le changement de pente au chauffage a lieu à $2040 \pm 35^\circ\text{C}$ alors que la température de l'eutectique reportée par L.N. Grossman et al. [6.10] est de $2125 \pm 50^\circ\text{C}$. Les températures sont proches si on prend en compte les incertitudes des deux mesures.

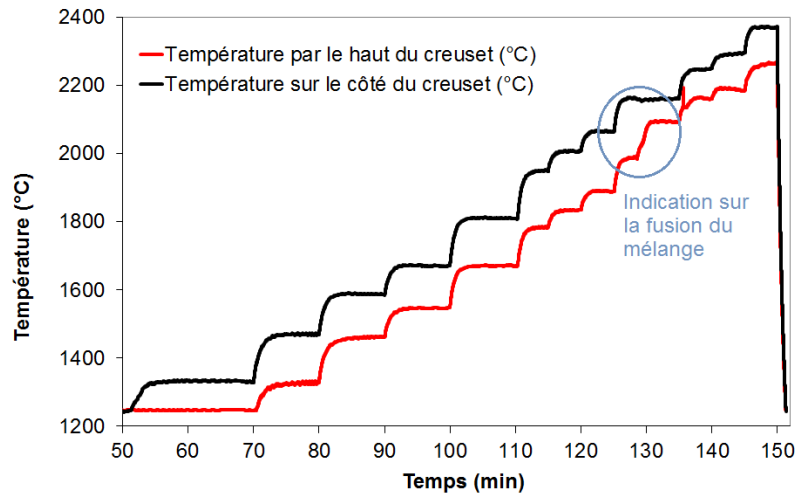


Figure 6-28 : Courbe de températures (température en fonction de la durée de l'essai) enregistrée au cours de l'essai CORSICCA 2_Eu_1e relatif à l'interaction 25% UO_2 – 75% Eu_2O_3 (composition massique) dans un creuset en tungstène, dans le but de retrouver l'eutectique reporté par L.N. Grossman et al. La température maximale de l'essai était de $2370 \pm 35^\circ\text{C}$. Aucun palier de solidification n'est visible au refroidissement.

L'aspect de la charge après le refroidissement (*Figure 6-29*) confirme que la fusion a bien eu lieu. Cette fois-ci, aucun dépôt brillant de tungstène oxydé n'a été observé à la surface de la charge, alors que les conditions de l'essai ont été les mêmes que pour tous les essais réalisés dans VITI avec un creuset en tungstène. Ceci pourrait signifier que le tungstène a interagi avec la charge, comme c'était le cas lors des essais de L.N. Grossman et al.

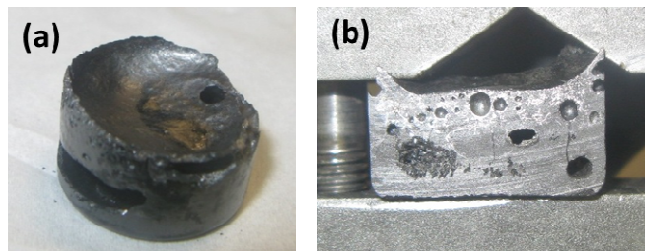
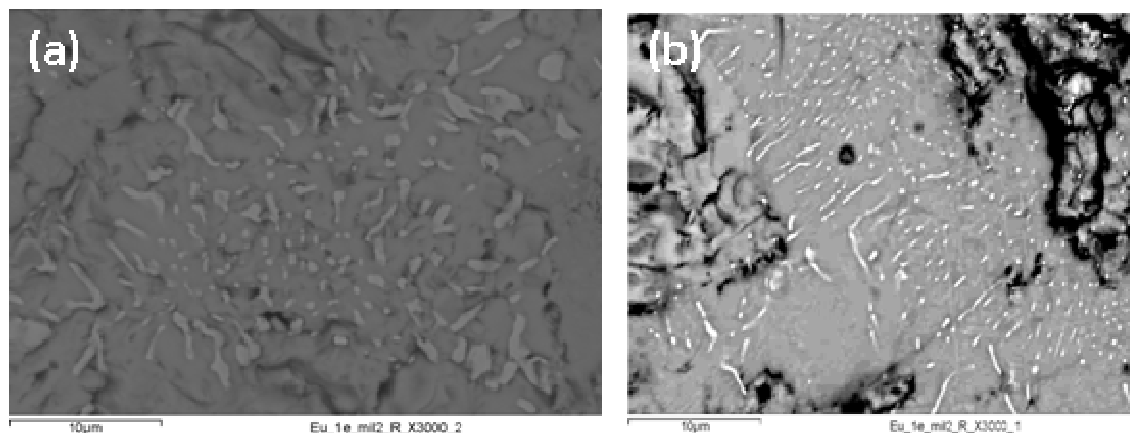


Figure 6-29 : Le mélange 75% Eu_2O_3 + 25% UO_2 en proportions massiques après le chauffage dans un creuset en W jusqu'à 2370°C et le refroidissement. Le diamètre de la charge est de 20 mm. (a) Vue de toute la charge (b) Section longitudinale de la charge.

L'observation du mélange au MEB (*Figure 6-30*) ne révèle pas de microstructure caractéristique d'un eutectique. Une phase grise de composition moyenne massique 87% Eu_2O_3 – 13% UO_2 est présente dans tout le mélange. Cette phase est ponctuée de phases blanches, trop fines pour pouvoir être analysées par EDX (épaisseur des phases entre 200 et 300 nm). La composition des phases grises avec ou sans ces phases blanches très fines est la même. Le mélange est également pollué par des phases contenant du tungstène du creuset. Cela peut expliquer le changement de composition massique du mélange (87% Eu_2O_3 – 13% UO_2) par rapport aux quantités initiales introduites (75% Eu_2O_3 – 25% UO_2).

L'analyse par DRX (Annexe A17, Figure A17-3) indique la présence des deux oxydes initialement introduits dans le mélange, ainsi que la pollution importante par le tungstène. En effet, le pic du tungstène est plus grand que lors des autres essais réalisés dans VITI dans le creuset W, mais sans Eu_2O_3 .



	Composition molaire (%)		
	Phases blanches issues de la pollution (a)	Phase grise + points blancs (b)	Phase grise seule
O	20	64	64
Eu	3	33	33
W	77	0	0
U	0	3	3

Figure 6-30 : Micrographies MEB accompagnées de l'analyse chimique EDS du mélange 75% Eu_2O_3 + 25% UO_2 en proportions massiques après le chauffage jusqu'à 2370°C et refroidissement dans un creuset en tungstène

6.3.1.2.3 Recherche de l'eutectique avec un creuset en graphite

La pollution par le tungstène en présence d' Eu_2O_3 ayant été confirmée lors de l'essai précédent réalisé avec un creuset en tungstène, d'autres essais ont été effectués avec la même composition massique, mais dans un creuset en carbone graphite muni du revêtement interne en carbure de zirconium. Dans ce creuset, malgré un chauffage jusqu'à 2200°C, la fusion de la charge n'a pas eu lieu. Le revêtement n'a pas joué son rôle de barrière protectrice : il a réagi avec l'oxyde d'euporium à l'état solide. Cet aspect est traité en détails dans l'Annexe A16, consacré à la tenue du revêtement en ZrC [6.2].

6.3.1.2.4 Recherche de l'eutectique avec un creuset en UO_2

L'essai d'interaction dans le système UO_2 – Eu_2O_3 a été refait dans un creuset en UO_2 non polluant vis-à-vis du mélange. Pour éviter d'être sous-saturé en UO_2 par rapport à l'eutectique reporté par L.N. Grossman et al. (ce qui entraînerait la consommation de l' UO_2 du creuset), le pourcentage d' UO_2 de la charge a été légèrement augmenté (30% UO_2 – 70% Eu_2O_3 en masse).

La courbe de température mesurée par le haut du creuset ne rejoint pas celle mesurée sur le côté du creuset (Figure 6-31) et aucun palier de solidification n'a été

clairement observé (présence de perturbations au début du refroidissement). Ce phénomène a déjà été observé lors de l'essai d'interaction entre UO_2 et Eu_2O_3 dans un creuset en tungstène. Il doit être lié à une solidification sans palier eutectique marqué parce que lors de tous les autres essais avec des charges différentes (quel que soit le creuset utilisé), un palier de solidification a été présent. Cependant, l'aspect du mélange après l'essai (*Figure 6-32*), montre clairement qu'il y a eu fusion.

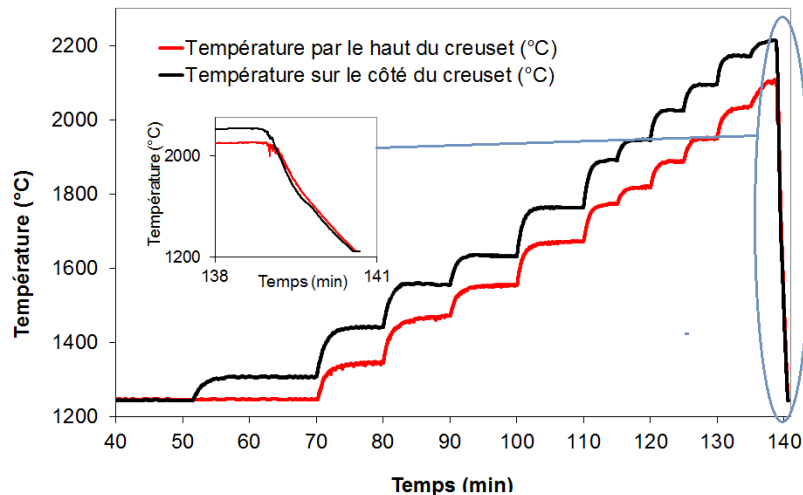


Figure 6-31 : Courbe de températures (température en fonction de la durée de l'essai) enregistrée au cours de l'essai CORSICCA 2_Eu_1c relatif à l'interaction 30% UO_2 – 70% Eu_2O_3 en masse dans un creuset en UO_2 , dans le but de retrouver l'eutectique reporté par L.N. Grossman et al. La température maximale de l'essai était de $2200 \pm 35^\circ\text{C}$. Aucun palier de solidification n'est visible au refroidissement.

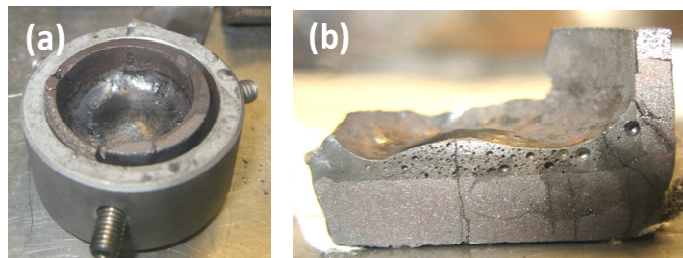
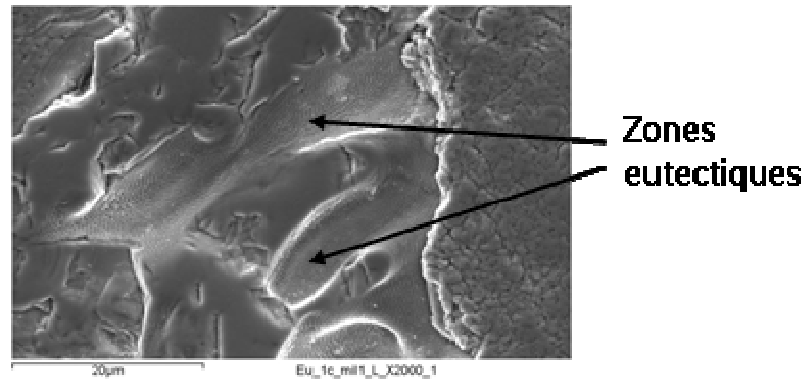


Figure 6-32 : Le mélange 70% Eu_2O_3 + 30% UO_2 en proportions massiques après le chauffage jusqu'à 2200°C et le refroidissement dans un creuset en UO_2 . Le diamètre externe du creuset est de 27,9 mm. (a) Vue de toute la charge (b) Section longitudinale de la charge.

L'analyse au microscope électronique à balayage du mélange, couplé à l'analyse chimique EDX, a montré l'existence d'une seule phase contenant l'uranium, l'euporium et l'oxygène. Il s'agit d'une solution solide $(\text{U}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O}_2$, qui se situe dans le système Eu_2O_3 – UO_2 à la composition massique 52% Eu_2O_3 – 48% UO_2 , alors que le mélange initial avait une composition massique de 70% Eu_2O_3 – 30% UO_2 . Le creuset a réagi avec le mélange et l'a enrichi en UO_2 . A la nouvelle composition massique, 52% Eu_2O_3 – 48% UO_2 , la solution solide $(\text{U}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O}_2$ était bien prévue par L.N. Grossman et al. [6.10].

Nous avons trouvé en haut du mélange de rares zones eutectiques (*Figure 6-33*). La composition de ces zones, calculée à partir de l'analyse EDX, est indiquée dans le tableau associé à la *Figure 6-33*. Leur composition massique est 45% Eu_2O_3 – 55% UO_2 . Cette composition est très éloignée de la composition eutectique du diagramme de phase établi par L.N. Grossman et al., entre 20% et 30% d' UO_2 en masse.



	%at	%mol	%wt
O	75	-	-
Eu	14	38 (Eu_2O_3)	45 (Eu_2O_3)
U	11	62 (UO_2)	55 (UO_2)

Figure 6-33 : Micrographies MEB accompagnées de l'analyse chimique EDX du mélange initial 70% Eu_2O_3 + 30% UO_2 en proportions massiques après le chauffage jusqu'à 2200°C et refroidissement dans un creuset en UO_2

Le spectre DRX relatif à cet essai (Annexe A17, *Figure A17-4*) permet d'identifier les pics d' UO_2 prédominants. Ces pics sont légèrement élargis à leur base, ce qui peut témoigner de l'existence de la solution solide citée plus haut. L'analyse a révélé aussi un pic d' UC_2 . Or une partie du creuset a été broyée avec la charge lors de la préparation pour l'analyse. Le creuset en UO_2 était posé pendant l'essai de chauffage sur le support en graphite et a dû se carburer : d'où la présence du pic de carbure d'uranium. Cette carburation du creuset en UO_2 au contact du support avait été déjà mise en évidence lors de la qualification du creuset en UO_2 vide (voir Chapitre 5).

6.3.1.3. Système Al_2O_3 – Eu_2O_3

6.3.1.3.1 Objectifs

Le système Al_2O_3 – Eu_2O_3 a été décrit en détails dans le Chapitre 3, § 3.2.5.2. On a vu que pour l'utilisation en tant que matériau sacrificiel dans un récupérateur de corium, les proportions les plus intéressantes seraient celles de l'eutectique $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – Al_2O_3 qui est situé dans sur le diagramme de phases établi par P. Wu et al. Al_2O_3 – Eu_2O_3 à 53% d' Eu_2O_3 (*Figure 3-7*) [6.11]. Ainsi, le but de cette étude a été de vérifier la composition et la température de cet eutectique, mais également les composés définis qui le composent. En effet, on a vu que le composé défini $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ n'a pas été reporté par M. Mizuno et al. [6.12] et que N.I. Timofeeva et al. [6.13] suggéraient l'existence du composé défini intermédiaire $\text{EuAl}_{11}\text{O}_{18}$ entre $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et Al_2O_3 .

6.3.1.3.2 Recherche de l'eutectique « $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – Al_2O_3 » et identification des composés définis le composant

Le mélange de composition massique 47% Al_2O_3 – 53% Eu_2O_3 a été porté jusqu'à la fusion dans un creuset en tungstène.

Pour ce mélange, la température eutectique correspondant au palier de solidification sur la mesure de la température par le haut du creuset est de $1660 \pm 35^\circ\text{C}$ (Figure 6-34). La température de l'eutectique indiquée sur le diagramme de phases de la Figure 3-7 (1715°C) est légèrement supérieure à celle trouvée expérimentalement. L'ordre de grandeur est cependant correct si l'on tient compte des incertitudes de mesure.

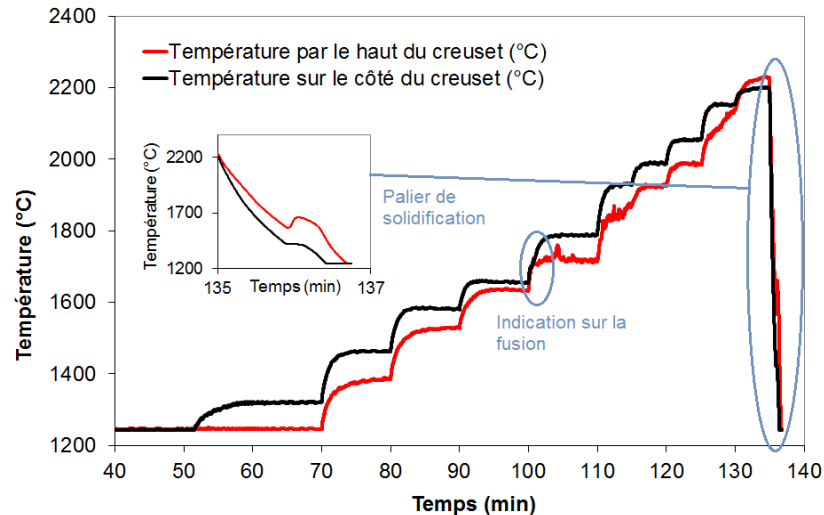


Figure 6-34 : Courbe de températures (température en fonction de la durée de l'essai) enregistrée au cours de l'essai CORSICCA 2_Eu_2a relatif à l'interaction 47% Al_2O_3 – 53% Eu_2O_3 (composition massique) dans un creuset en tungstène. La température maximale de l'essai était de $2200 \pm 35^\circ\text{C}$. Le palier de solidification est visible au refroidissement.

L'aspect de la charge au refroidissement (Figure 6-35) confirme que la fusion de la charge a bien eu lieu. Un dépôt de tungstène oxydé a été formé à la surface de la charge.

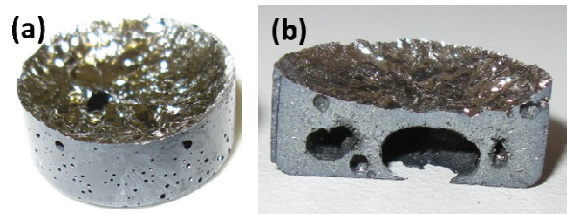
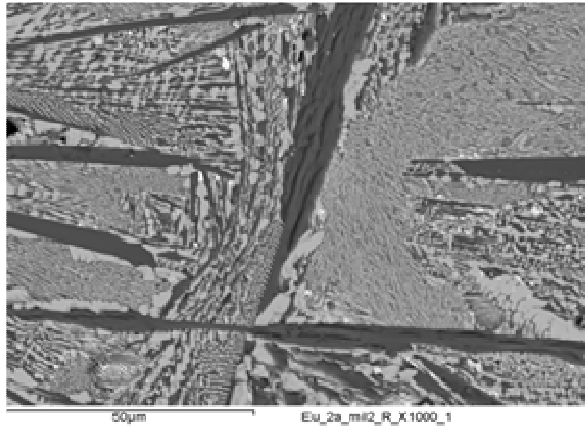


Figure 6-35 : Le mélange 53% Eu_2O_3 + 47% Al_2O_3 en proportions massiques après le chauffage jusqu'à 2200°C et le refroidissement dans un creuset en tungstène. Le diamètre de la charge est de 20 mm. (a) Vue de toute la charge (b) Section longitudinale de la charge.

La micrographie MEB représentative de la microstructure du mélange (Figure 6-36) confirme la formation d'un eutectique. L'analyse par EDX de cet eutectique permet de replacer ce dernier sur le diagramme de phases Al_2O_3 – Eu_2O_3 : la composition massique correspondante est 42% Al_2O_3 – 58% Eu_2O_3 , ce qui est proche de la composition reportée par P. Wu et al. (47%wt Al_2O_3 et 53%wt Eu_2O_3) [6.11].

On observe également une phase noire en forme d'aiguilles dont la composition est proche d' $\text{EuAl}_{11}\text{O}_{18}$ et une phase grise EuAlO_3 . Les compositions atomiques, déterminées par analyse EDX, des éléments contenus dans ces deux composés sont données dans le tableau associé à la Figure 6-36. L'incertitude sur la mesure d'oxygène étant élevée, cet élément n'a pas été pris en compte dans l'identification de ces composés (voir Chapitre 5, § 5.3.2.). D'après le diagramme de phases établi par P. Wu et al., les composés que nous aurions dû trouver dans le mélange sont Al_2O_3 et $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Ce dernier composé, que nous n'avons pas observé, n'a pas été

reporté par M. Mizuno et al. [6.12]. Notre analyse par EDX a mis en évidence EuAlO_3 , composé défini présent sur le diagramme de phases, et $\text{EuAl}_{11}\text{O}_{18}$ composé défini dont la possible existence a été mentionnée par N.I. Timofeeva et al. [6.13].



	Composition atomique		
	Eutectique	Phase noire	Phase grise
O	65	64	66
Al	25	33	16
Eu	10	4	18

Figure 6-36 : Micrographie MEB accompagnée de l'analyse par EDX du mélange initial 53% Eu_2O_3 + 47% Al_2O_3 en proportions massiques après le chauffage jusqu'à 2200°C et refroidissement dans un creuset en tungstène

La charge a été également analysée par DRX (Figure 6-37). Les pics trouvés correspondent bien aux deux composés définis trouvés au MEB/EDX, à la différence près que le composé riche en Al a été identifié en tant que $\text{EuAl}_{19}\text{O}_{12}$ au lieu d' $\text{EuAl}_{18}\text{O}_{11}$. Néanmoins ces deux composés sont très proches du point de vue de la composition chimique et le composé $\text{EuAl}_{11}\text{O}_{18}$ n'est pas contenu dans la base de données du logiciel EVA utilisé pour identifier les différents pics DRX. Ainsi, on considérera qu' $\text{EuAl}_{12}\text{O}_{19}$ et $\text{EuAl}_{11}\text{O}_{18}$ ne sont pas distinguables. Le pic identifié en tant que W est dû à la préparation de l'échantillon pour la DRX.

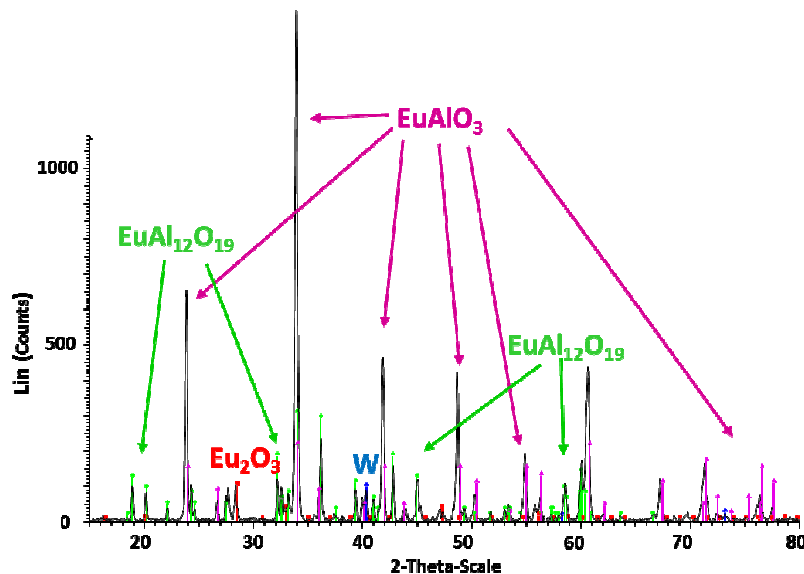


Figure 6-37 : Spectre DRX relatif au mélange initial 53% Eu_2O_3 + 47% Al_2O_3 en proportions massiques après le chauffage jusqu'à 2200°C et refroidissement dans un creuset en tungstène

6.3.1.4. Système Al_2O_3 – HfO_2

6.3.1.4.1 Objectifs

Comme pour les systèmes binaires précédents, un état de l'art a été effectué sur le système binaire Al_2O_3 – HfO_2 dans le Chapitre 3 (§ 3.2.5). Le diagramme de phases a été établi par L.M. Lopato et al. [6.14] et est représenté sur la Figure 3-4. Ce diagramme de phases indique la présence d'un eutectique à 67 ± 3 %mol d' Al_2O_3 , soit 50 ± 3 % Al_2O_3 en masse). La température de l'eutectique est de 1890°C . L'objectif de ce paragraphe est d'étudier ce système binaire et plus particulièrement de confirmer le point eutectique.

6.3.1.4.2 Recherche de l'eutectique

Le mélange de composition massique 50% Al_2O_3 – 50% HfO_2 a été porté jusqu'à la fusion dans un creuset en tungstène.

D'après la courbe de température au refroidissement (Figure 6-38), la température eutectique est de $1800^\circ\text{C} \pm 35^\circ\text{C}$. Sur le diagramme de phases déjà existant considéré comme référence, la température de l'eutectique est de 1890°C . La fusion de la charge est confirmée par l'aspect de la charge, visible sur la Figure 6-39.

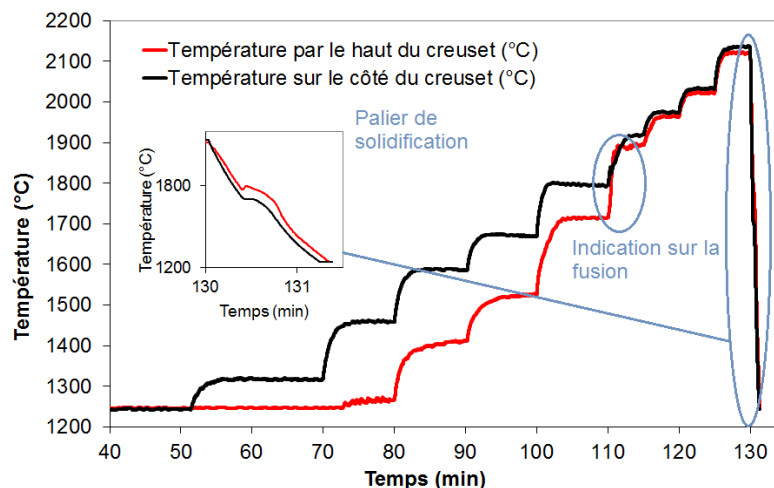


Figure 6-38 : Courbe de températures (température en fonction de la durée de l'essai) enregistrée au cours de l'essai CORSICCA 2_Hf_1a relatif à l'interaction 50% Al_2O_3 – 50% HfO_2 en masse dans un creuset en tungstène. La température maximale de l'essai était de $2120^\circ\text{C} \pm 35^\circ\text{C}$. Le palier de solidification est visible lors du refroidissement.



Figure 6-39 : Le mélange 50% HfO_2 + 50% Al_2O_3 en proportions massiques après le chauffage jusqu'à 2120°C et le refroidissement dans un creuset en tungstène. Le diamètre externe de la charge est de 20 mm.

L'observation du mélange au MEB (Figure 6-40) a montré la formation d'un eutectique très fin partout dans le mélange après le refroidissement. La composition

massique moyenne de cet eutectique a été retrouvée par EDX, égale à 51% Al_2O_3 – 49% HfO_2 . Cette composition est très proche des quantités des matériaux introduits initialement correspondant à l'eutectique du diagramme de phases existant (50% Al_2O_3 – 50% HfO_2). La phase eutectique n'a pas été polluée par le creuset en tungstène.

L'analyse DRX (Annexe A17, *Figure A17-5*) confirme la présence des composés de l'eutectique HfO_2 et Al_2O_3 .

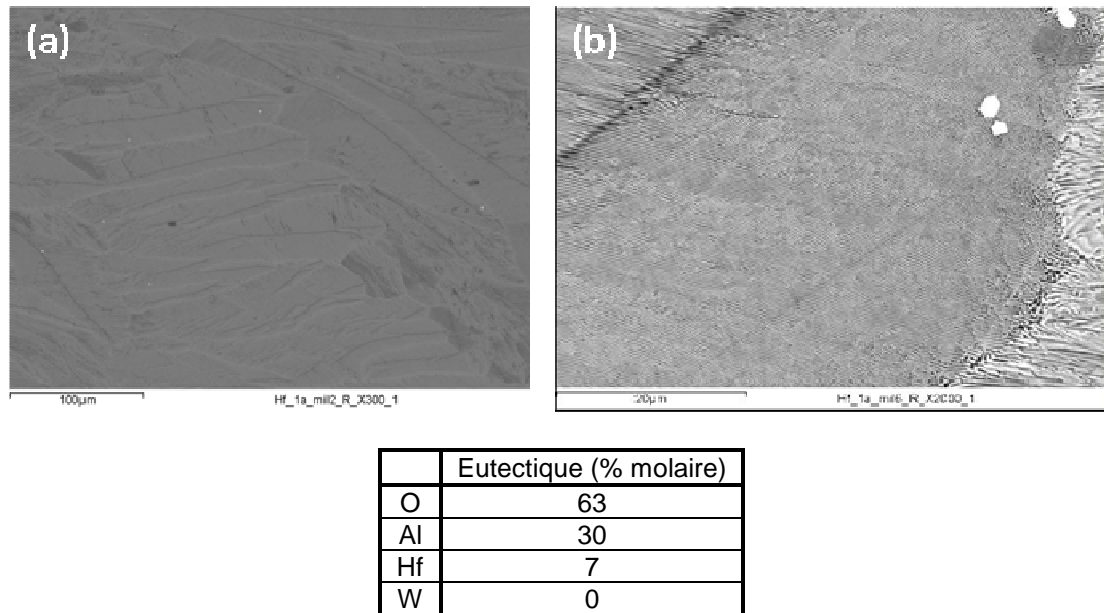


Figure 6-40 : Micrographie MEB accompagnée de l'analyse par EDS du mélange 50% HfO_2 + 50% Al_2O_3 en proportions massiques après le chauffage jusqu'à 2120°C et refroidissement dans un creuset en tungstène.

6.3.2. L'étude des diagrammes de phases ternaires

Tous les diagrammes binaires (sauf UO_2 – HfO_2) inclus dans les systèmes ternaires UO_2 – Al_2O_3 – Eu_2O_3 et UO_2 – Al_2O_3 – HfO_2 ont été revus expérimentalement. Les différentes compositions eutectiques ont été vérifiées pour ces binaires, sauf pour Eu_2O_3 – UO_2 . Connaissant ces systèmes binaires, les systèmes ternaires ont pu alors être étudiés. Cette étude fait l'objet de ce paragraphe.

Le système UO_2 – HfO_2 n'a pas pu être étudié pour des raisons techniques. En effet les performances du four VITI associées aux différents creusets ne permettent pas d'atteindre des températures supérieures à 2400°C et le point indifférent UO_2 – HfO_2 se situe très probablement au-delà de cette température.

6.3.2.1. Système UO_2 – Al_2O_3 – Eu_2O_3

6.3.2.1.1 Objectifs

Le système ternaire UO_2 – Al_2O_3 – Eu_2O_3 est totalement inconnu. Apporter les premiers points caractéristiques sur le diagramme ternaire correspondant constitue le premier pas dans la connaissance de ce système. Ainsi, le point eutectique ternaire, correspondant aux eutectiques binaires UO_2 – Al_2O_3 , UO_2 – Eu_2O_3 et EuAlO_3 – Al_2O_3

a été recherché. On rappelle qu'une composition massique initiale pour l'étude expérimentale a été estimée à 30% UO_2 – 33% Al_2O_3 – 37% Eu_2O_3 (§ 4.1.3.3.).

6.3.2.1.2 Recherche de l'eutectique dans le système ternaire UO_2 – Al_2O_3 – Eu_2O_3 : composition initiale

Lors du chauffage dans un creuset en UO_2 du mélange de composition massique initial 30% UO_2 – 33% Al_2O_3 – 37% Eu_2O_3 (Figure 6-41), la température mesurée par le haut du creuset a augmenté brutalement à 93 min pour un pourcentage de consigne du générateur constant, jusqu'à rejoindre la température sur le côté. Ce phénomène indique expérimentalement la fusion de la charge (changement d'état de surface). Au refroidissement le palier de solidification est visible à $1640 \pm 35^\circ\text{C}$.

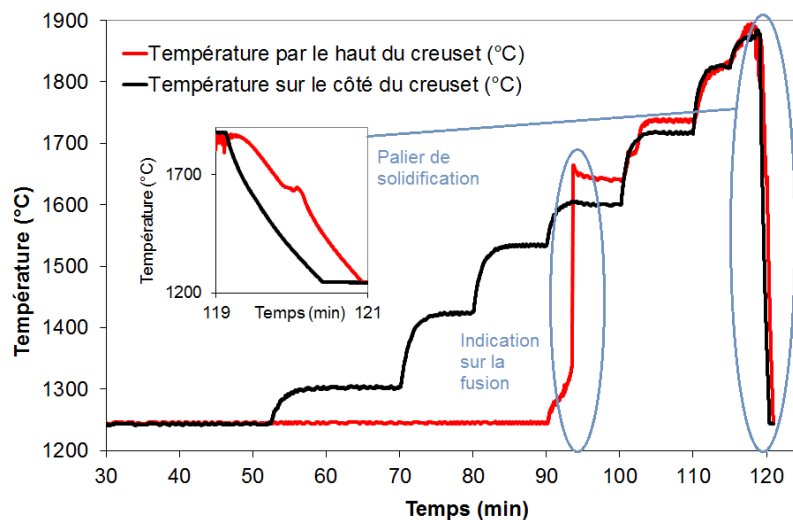


Figure 6-41 : Courbe de températures (température en fonction de la durée de l'essai) enregistrée au cours de l'essai CORSICCA 2_Al_3b relatif à l'interaction 30% UO_2 – 33% Al_2O_3 – 37% Eu_2O_3 (composition massique) dans un creuset en UO_2 . La température maximale de l'essai était de $1870 \pm 35^\circ\text{C}$. Un palier de solidification est visible au refroidissement.

L'aspect de la charge à la sortie du four montre bien que la charge a fondu dans le creuset (Figure 6-42). Le creuset, quant à lui, a été brisé en plusieurs morceaux ce qui montre sa mauvaise tenue mécanique. La charge n'ayant pas coulé à l'extérieur du creuset, on en déduit que le creuset ne s'est brisé qu'au refroidissement. La charge et le creuset ont interagi ensemble, conduisant à un enrichissement important de la charge en UO_2 .

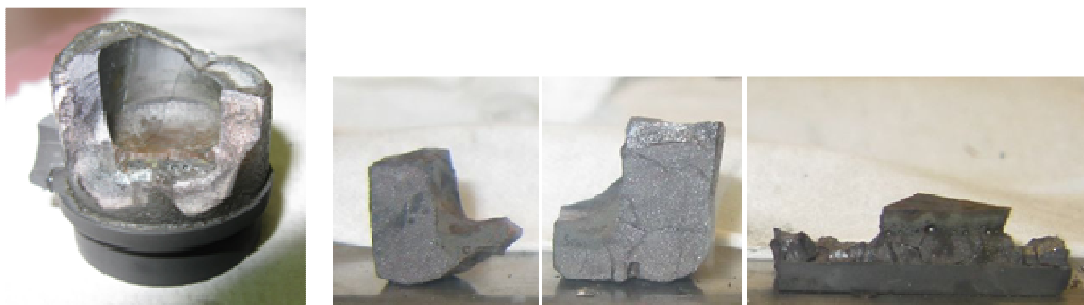
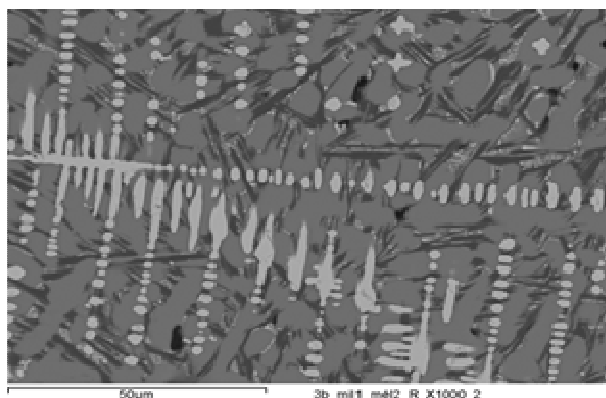


Figure 6-42 : Le mélange 30% UO_2 – 33% Al_2O_3 – 37% Eu_2O_3 en proportions massiques après le chauffage jusqu'à 1870°C et le refroidissement dans un creuset en UO_2 . Le diamètre externe du creuset est de 27 mm.

La micrographie type (*Figure 6-43*) révèle des dendrites d' UO_2 . La phase noire est assimilable d'après l'analyse chimique par EDX à $\text{EuAl}_{11}\text{O}_{18}$ et la phase grise à $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Le composé $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ n'avait pas été trouvé dans l'étude expérimentale de l'eutectique binaire Al_2O_3 – Eu_2O_3 à 47% d' Al_2O_3 en masse (§ 6.3.1.3.2).

Le spectre DRX relatif à cet essai réalisé dans le creuset en UO_2 (Annexe A17, *Figure A17-6*) permet de détecter la phase majoritaire $\text{UO}_{2,13}$ provenant du creuset et du mélange. Les autres phases sont peu ou pas détectables et cela malgré un temps d'analyse de 23 heures.

D'après l'analyse chimique de la charge il est possible d'affirmer que dans le ternaire UO_2 – Al_2O_3 – Eu_2O_3 les composés issus du binaire Al_2O_3 – Eu_2O_3 se forment préférentiellement, sans réagir avec l' UO_2 . Nous avons donc conservé les proportions massiques d' Al_2O_3 et d' Eu_2O_3 égales à celles de l'eutectique dans le binaire lors de l'essai suivant (rapport massique eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Eu}_2\text{O}_3 = 1$). De plus, UO_2 a été solidifié sous forme de dendrites ce qui signifie qu'il était en excès. Pour l'essai suivant la quantité d' UO_2 a été donc diminuée. Il a été ainsi réalisé avec la composition massique 20% UO_2 , 40% Al_2O_3 et 40% Eu_2O_3 .



	Composition atomique		
	Dendrite blanche	Phase grise	Phase noire
O	75	63	63
Al	0	26	34
Eu	1	12	3
U	24	0	0

Figure 6-43 : Micrographie MEB accompagnée de l'analyse par EDX du mélange 30% UO_2 – 33% Al_2O_3 – 37% Eu_2O_3 en proportions massiques après le chauffage jusqu'à 1870°C et refroidissement dans un creuset en UO_2

6.3.2.1.3 Recherche de l'eutectique dans le système ternaire UO_2 – Al_2O_3 – Eu_2O_3 : composition modifiée

Le mélange de composition massique 20% UO_2 – 40% Al_2O_3 – 40% Eu_2O_3 a été chauffé dans un creuset en tungstène. La courbe de température mesurée par le haut du creuset de la *Figure 6-44* présente au refroidissement un palier de solidification à $1670 \pm 35^\circ\text{C}$. Le mélange a bien fondu. Comme dans la plupart des essais réalisés dans un creuset W, une couche brillante de tungstène oxydé a été observée à la surface libre du mélange.

Les micrographies typiques du mélange (*Figure 6-45*) montrent des dendrites blanches d'une solution solide UO_2 de type $(\text{U}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O}_2$. La composition moyenne de cette solution solide est $(\text{U}_{0,85}\text{Eu}_{0,15})\text{O}_2$. Ces phases ont également été trouvées sous forme arrondie dans tout le mélange. Ensuite, deux composés définis ont été identifiés par EDX: la composition des composés gris s'approche de celle d' EuAlO_3 et les composés noirs ont une composition proche d' $\text{EuAl}_{11}\text{O}_{18}$. Le composé $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ n'a pas été observé. Dans tout le mélange on a trouvé des zones

eutectiques (Figure 6-45 (c)) dont la composition massique moyenne est 37% UO_2 , 47% Al_2O_3 , 16% Eu_2O_3 .

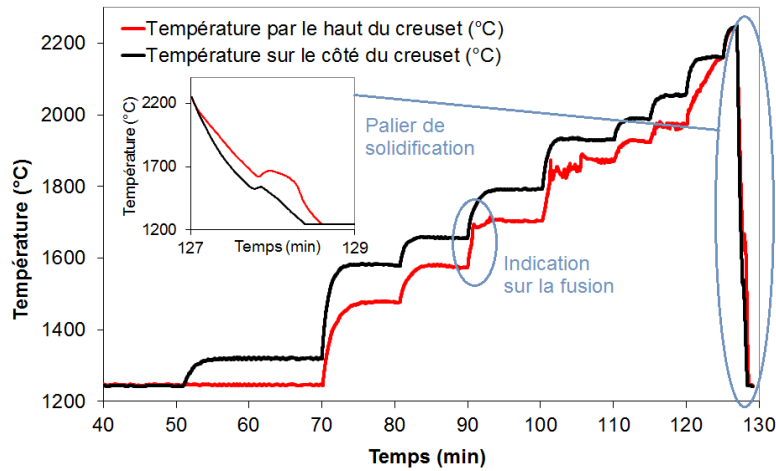
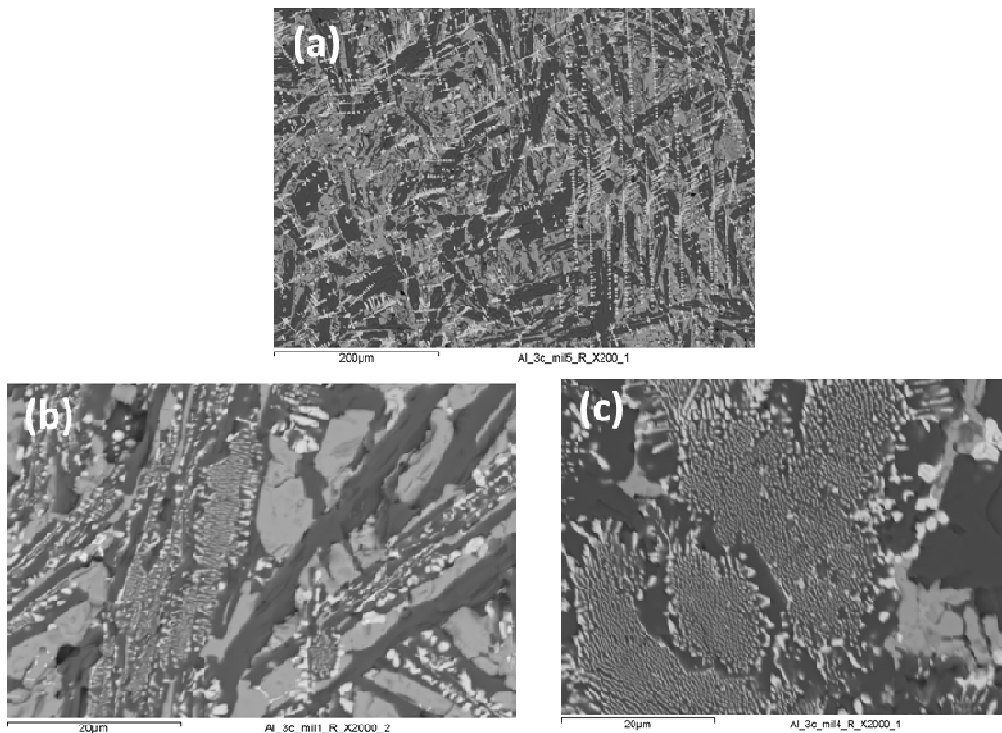


Figure 6-44 : Courbe de températures (température en fonction de la durée de l'essai) enregistrée au cours de l'essai CORSICCA 2_Al_3c relatif à l'interaction 20% UO_2 – 40% Al_2O_3 – 40% Eu_2O_3 (composition massique) dans un creuset en tungstène. La température maximale de l'essai était de $2250 \pm 35^\circ\text{C}$. Le palier de solidification est visible au refroidissement.



	Composition atomique			
	Eutectique	Phase blanche (dendrite ou arrondie)	Phase grise	Phase noire
O	67	74	66	65
Al	25	1	16	32
Eu	4	6	16	3
U	4	19	1	0

Figure 6-45 : Micrographie MEB accompagnée de l'analyse par EDX du mélange 20% UO_2 – 40% Al_2O_3 – 40% Eu_2O_3 en proportions massiques après le chauffage dans un creuset en tungstène jusqu'à 1870°C et refroidissement.

On note que l'eutectique trouvé contient quasiment deux fois plus d' UO_2 qu'introduit initialement, alors qu'on s'attendait à une teneur plus faible. Cette teneur en UO_2 est également supérieure à celle de l'essai CORSICCA 2_Al_3b réalisé avec le creuset en UO_2 où aucune structure typique de l'eutectique n'a été observée. Ceci témoigne du fait que le système $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ est complexe et que le chemin de solidification est difficile à prévoir. En effet, le système binaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ contenant plusieurs eutectiques, on peut s'attendre à ce que le système ternaire en contienne également plusieurs.

Le spectre DRX de la Figure 6-46 confirme les phases EuAlO_3 et $\text{EuAl}_{11}\text{O}_{18}$ trouvées par l'analyse EDX (sauf que le composé riche en aluminium a été identifié en tant que $\text{EuAl}_{12}\text{O}_{19}$ au lieu d' $\text{EuAl}_{11}\text{O}_{18}$ absent de la base). $\text{UO}_{2,12}$ et W ont également été identifiés. $\text{UO}_{2,12}$ (UO_2 sur-stœchiométrique) est attribué à une solution solide de type $(\text{U}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O}_2$ riche en UO_2 . Le composé EuWO_4 indique une réaction entre le tungstène et Eu_2O_3 que nous n'avons pas observé au microscope électronique. Ceci vient confirmer les résultats de L.N. Grossman et al. qui avaient observé une pollution par W dans les charges contenant de l' Eu_2O_3 .

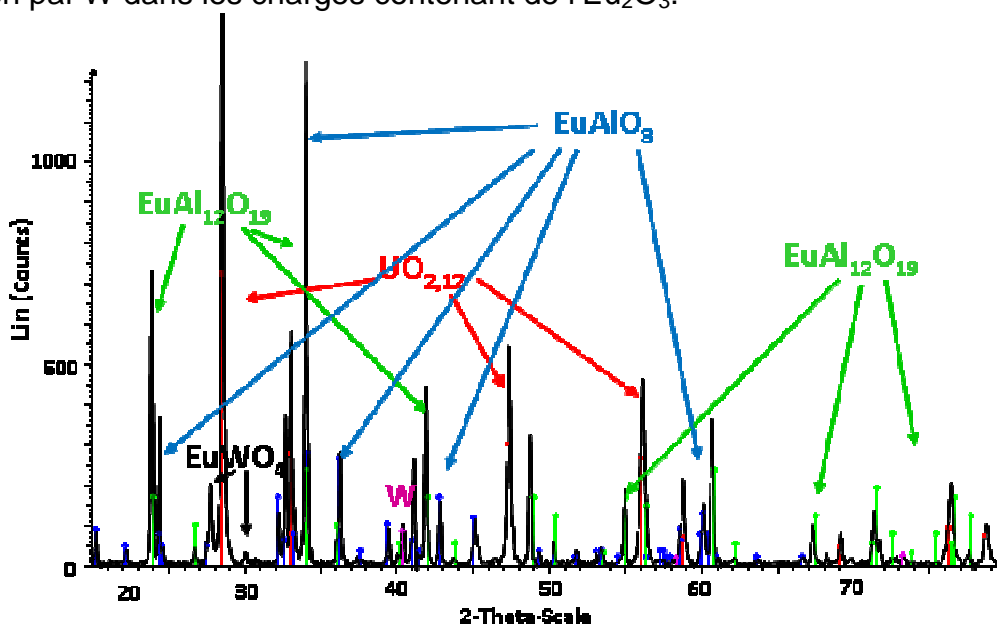


Figure 6-46 : Spectre DRX relatif au mélange initial 20% UO_2 – 40% Al_2O_3 – 40% Eu_2O_3 en proportions massiques après le chauffage jusqu'à 1870°C et refroidissement dans un creuset en tungstène

6.3.2.2. Système $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$

6.3.2.2.1 Objectifs

Le système ternaire $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$ est beaucoup plus simple que le système ternaire $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ car chacun des deux binaires $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$ contenus dans ce système possède un seul point eutectique et le binaire $\text{UO}_2 - \text{HfO}_2$ un point indifférent. Ainsi, dans le ternaire $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$, deux vallées eutectiques devraient exister partant des eutectiques binaires $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$ et convergeant vers un seul eutectique ternaire. La Figure 6-47 montre un exemple d'une projection ternaire du diagramme de solidification. On vise l'obtention du même type de diagramme ternaire, mais avec seulement deux vallées eutectiques au lieu de trois (à cause de la présence du point indifférent dans le

système UO_2 – HfO_2). Cependant, l'emplacement de l'eutectique ternaire n'est pas connu. L'objectif premier de l'étude relative au système ternaire UO_2 – Al_2O_3 – HfO_2 est de déterminer ce point eutectique ternaire. La composition massique de cet eutectique ternaire était estimée a priori dans le Chapitre 4, § 4.1.3.2 à 34% Al_2O_3 , 35% HfO_2 et 31% UO_2 .

Lors d'un accident hypothétique de fusion du cœur, le corium contenant majoritairement de l' UO_2 va venir se mélanger avec le matériau sacrificiel. Il est donc important de connaître le comportement du mélange lorsque la quantité d' UO_2 augmente. Ainsi, cette étude vise également à étudier le système ternaire avec des proportions croissantes d' UO_2 en gardant le rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ constant, correspondant à l'eutectique binaire Al_2O_3 – HfO_2 .

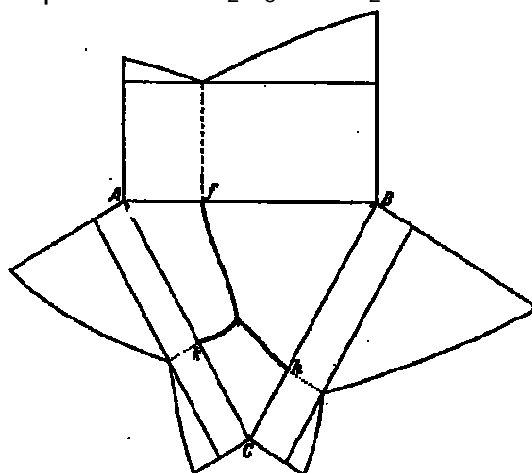


Figure 6-47 : Représentation développée du système ternaire ABC. Les diagrammes binaires ont été rabattus autour des côtés binaires du triangle des compositions. Les trois vallées eutectiques sont issues chacune d'un eutectique binaire, de composition respective f, h et k et se rejoignent au niveau de l'eutectique ternaire.

6.3.2.2 Recherche de l'eutectique ternaire dans le système ternaire UO_2 – Al_2O_3 – HfO_2

Le mélange de composition massique 34% Al_2O_3 – 35% HfO_2 – 31% UO_2 a été chauffé dans un creuset en tungstène. Au chauffage (*Figure 6-48*), la courbe de température par le haut du creuset rejoint à 80 min celle de la température sur le côté du creuset, pour un pourcentage de consigne du générateur constante. Cette observation expérimentale indique la fusion de la charge. Au refroidissement, la courbe de température par le haut du creuset présente un palier de solidification correspondant à la température du solidus du mélange de $1730 \pm 35^\circ\text{C}$.

La fusion du mélange a été confirmée par l'aspect visuel de la charge à la sortie du four après refroidissement. La charge avait l'aspect typique des charges fondues dans un creuset en tungstène avec un dépôt brillant de tungstène oxydé à sa surface libre (*Figure 6-25*).

L'analyse par MEB/EDX de la charge (*Figure 6-49*) a révélé la présence de zones eutectiques très fines majoritaires entourées de quelques zones plus grossières. La composition de ce mélange est donc très proche de la composition eutectique. Une analyse de ces zones a été faite par EDX afin de déterminer leur composition. La composition massique moyenne des zones eutectiques est 35% Al_2O_3 , 35% HfO_2 et 30% UO_2 , ce qui est quasi-identique aux proportions des oxydes introduits

initialement. La composition estimée est donc bien la composition eutectique. La phase blanche entourant les zones eutectiques correspond à un mélange d' UO_2 et HfO_2 : il s'agit de la solution solide $(\text{U}_{0,5}\text{Hf}_{0,5})\text{O}_2$. La formation de cette solution solide n'est pas surprenante par analogie au système chimique UO_2 – ZrO_2 où la solution $(\text{U}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_2$ existe. La phase noire correspond à Al_2O_3 contenant 17% HfO_2 et 22% UO_2 en masse. Concernant le creuset, aucune pollution du mélange par le tungstène n'a été révélée dans cet essai.

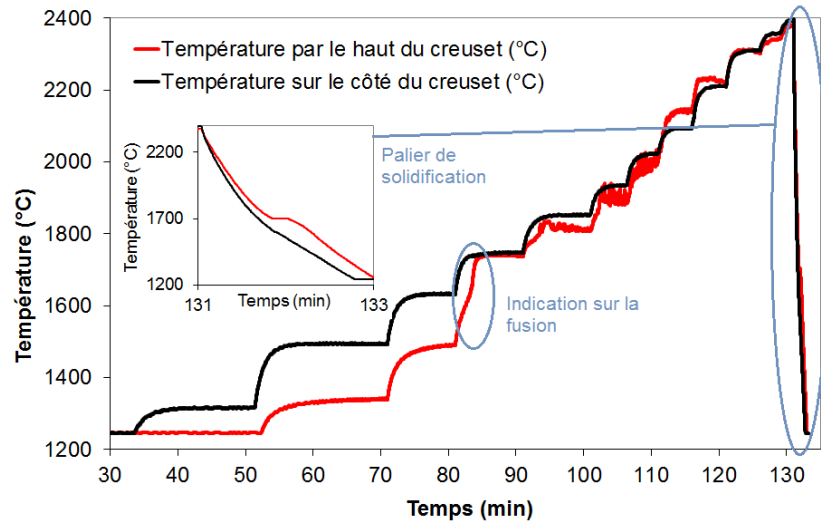


Figure 6-48 : Courbe de températures (température en fonction de la durée de l'essai) enregistrée au cours de l'essai CORSICCA 2_Al_2a relatif à l'interaction 31% UO_2 – 34% Al_2O_3 – 35% HfO_2 (composition massique) dans un creuset en tungstène. La température maximale de l'essai était de $2400 \pm 35^\circ\text{C}$. Le palier de solidification est visible au refroidissement.

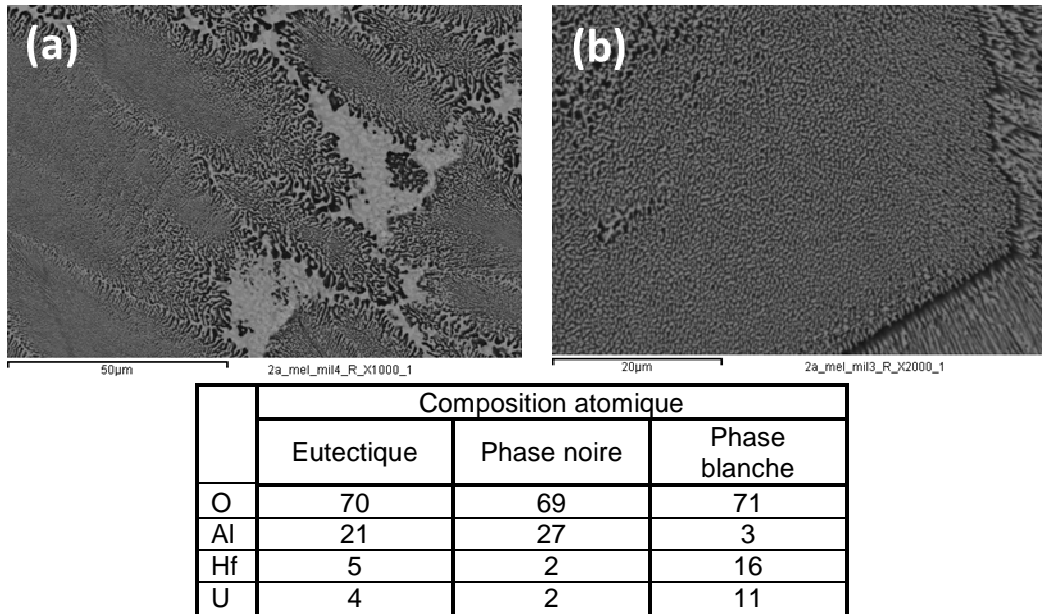


Figure 6-49 : Micrographie MEB accompagnée de l'analyse par EDX du mélange 31% UO_2 – 34% Al_2O_3 – 35% HfO_2 en proportions massiques après le chauffage jusqu'à 1870°C et refroidissement dans un creuset en tungstène

L'analyse par DRX (Annexe A17, Figure A17-7) a permis de confirmer le mélange UO_2 – Al_2O_3 – HfO_2 . Les pics identifiés sont conformes aux pics de HfO_2 et Al_2O_3 . Seul UO_2 semble être présent sous forme sur-stœchiométrique $\text{UO}_{2,12}$. Or d'après

l'analyse EDX, la phase UO_2 contient l'élément hafnium en quantité non négligeable. Ainsi, les pics $\text{UO}_{2,12}$ peuvent être également attribués à la solution solide $(\text{U}_{1-x}\text{Hf}_x)\text{O}_2$. Le pic de W identifié est dû au broyage de la couche brillante de tungstène oxydé en surface avec la charge.

L'attribution des pics DRX de l' UO_2 sur-stœchiométrique à la solution solide $(\text{U}_{1-x}\text{Hf}_x)\text{O}_2$ est possible d'après [6.15]. D'après la loi de variation du paramètre cristallin de l' UO_2 (en Å) en fonction de la sur-stœchiométrie suivante :

$$a(\text{UO}_{2+y}) = 5,4700 - 0,1118 y,$$

ce paramètre diminue lorsque l' UO_2 est enrichi en oxygène. Quant à la solution solide $(\text{U}_{1-x}\text{Hf}_x)\text{O}_2$, son paramètre de maille peut être estimé en fonction de la teneur en Hf par analogie au modèle pour la solution solide $(\text{U}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$ selon la loi linéaire de Vegard. Le paramètre de maille de la solution solide diminue lorsque la teneur en Hf augmente. Il varie donc dans le même sens que le paramètre de maille de l' UO_2 en fonction de la sur-stœchiométrie en oxygène. A titre d'exemple, le paramètre de maille donné par le logiciel EVA de la DRX pour $\text{UO}_{2,12}$ est de 5,44 Å, ce qui correspond d'après la loi de Vegard de [6.15] et en remplaçant mole à mole Zr par Hf à la solution solide $(\text{U}_{0,94}\text{Hf}_{0,06})\text{O}_2$.

6.3.2.2.3 Système pseudo-binaire $\text{UO}_2 - (\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2)$ avec le rapport massique $\%(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%(\text{HfO}_2)$ constant

- Procédure expérimentale

Les essais suivants ont été réalisés avec des mélanges avec des proportions croissantes d' UO_2 en gardant le rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ constant, correspondant à l'eutectique binaire. Ces essais ont été intitulés CORSICCA 2_Al_2b, 2c et 2d.

La composition massique de l'eutectique du ternaire $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$ a été trouvée grâce à l'essai précédent CORSICCA 2_Al_2a (35% Al_2O_3 , 35% HfO_2 et 30% UO_2). Ainsi, le rapport massique $\%(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%(\text{HfO}_2)$ a été fixé à 1. Le Tableau 6-4 ci-dessous présente la composition massique pour chacun des trois essais supplémentaires. Les charges ont été chauffées jusqu'à des températures comprises entre 2200 et 2350°C \pm 35°C. Les courbes de températures au refroidissement relatives à ces essais ont été tracées sur la Figure 6-50.

Composition massique de départ (%)				
	Essai 2a	Essai 2b	Essai 2c	Essai 2d
UO_2	31	40	60	70
Al_2O_3	34	30	20	15
HfO_2	35	30	20	15

Tableau 6-4 : Les compositions de départ des différents essais CORSICCA 2_Al_2x relatifs à l'interaction $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$ dans des creusets en tungstène

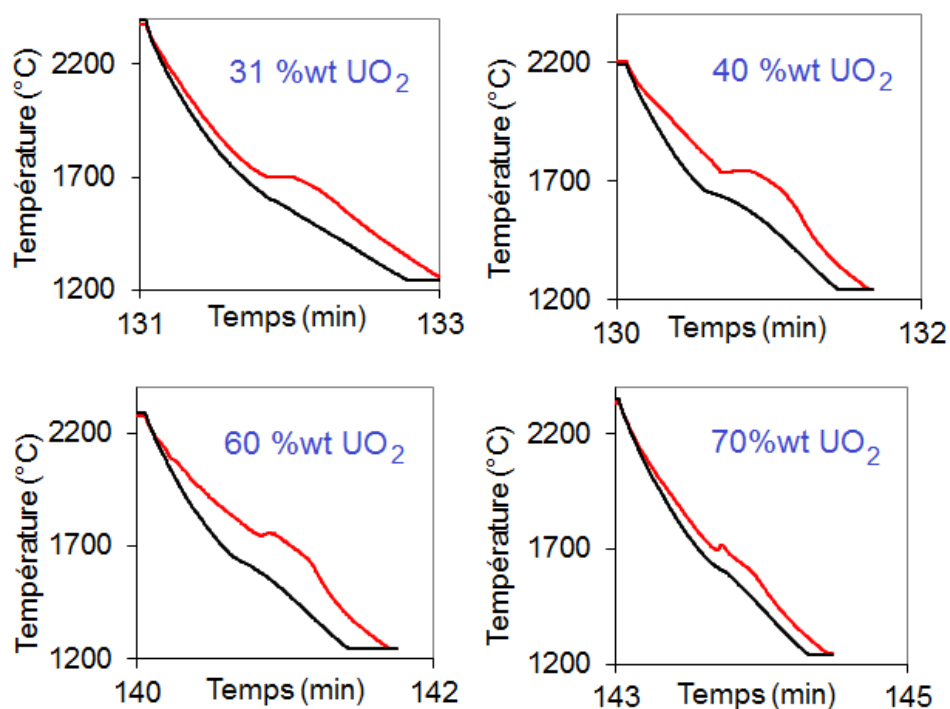


Figure 6-50 : Courbes de températures au refroidissement (température en fonction de la durée de l'essai) enregistrée au cours des quatre essais CORSICCA 2_Al_2x relatifs à l'interaction UO_2 – Al_2O_3 – HfO_2 dans un creuset en tungstène

- Résultats et discussions

Les courbes de températures présentent toutes le profil caractéristique d'une charge qui se resolidifie, analogue à l'essai 2a (*Figure 6-50*). On remarque que les températures de solidus (*Tableau 6-5*) sont du même ordre de grandeur pour une proportion d' UO_2 croissante. Il s'agit de ce fait de la température eutectique ternaire UO_2 – Al_2O_3 – HfO_2 ou encore de la température eutectique du pseudo binaire UO_2 – (50% Al_2O_3 + 50% HfO_2) en proportions massiques. La température moyenne de cet eutectique est $T_{\text{eutectique}} = 1728 \pm 22^\circ\text{C}$. L'erreur aléatoire sur la valeur moyenne a été estimée à partir de la loi de Student pour les petites séries.

Les températures du liquidus du pseudo binaire UO_2 – (50% Al_2O_3 + 50% HfO_2) en proportions massiques ont aussi pu être déterminées pour les essais 2b, 2c et 2d en identifiant la rupture de pente sur les courbes de température par le haut du creuset au refroidissement. La façon de déterminer ces températures de liquidus a été décrite en Annexe A17. Ces températures sont regroupées dans le *Tableau 6-5*.

La fusion des trois charges 2b, 2c et 2d est confirmée par l'aspect visuel des charges : tous les mélanges présentaient le même aspect que la charge 1a, avec une couche brillante de tungstène à leur surface libre.

Les micrographies typiques des mélanges 2a, 2b, 2c et 2d ont été regroupées pour comparaison (*Figure 6-51*). On observe la formation des dendrites de la solution solide $(\text{U}_{0,9}\text{Hf}_{0,1})\text{O}_2$ très riche en UO_2 qui croissent avec la proportion d' UO_2 introduite initialement dans la charge. Ces dendrites sont entourées de l'eutectique ternaire. Les compositions moyennes massiques de ces eutectiques ternaires ont été déterminées par EDX pour chacun des essais (sauf essai 2d où les zones

eutectiques ont été trop petites pour pouvoir être pointées pour l'analyse par EDX). Ces compositions ont été regroupées dans le *Tableau 6-5*. Il n'est pas surprenant que ces compositions varient d'un essai à l'autre car des mélanges hypereutectiques dans un diagramme de phases ternaire solidifient au niveau des vallées eutectiques qui se rejoignent en un point eutectique ternaire correspondant à la composition massique eutectique déterminée lors de l'essai 2a. Dans notre cas, les structures fines issues des essais 2b et 2c se sont solidifiées au niveau de la vallée eutectique la plus proche, reliant l'eutectique binaire UO_2 – Al_2O_3 et l'eutectique ternaire. Le diagramme ternaire relatif à l'interaction UO_2 – Al_2O_3 – HfO_2 est représenté sur la *Figure 6-52*.

Les zones eutectiques sont à chaque fois entourées d'une phase noire et d'une phase blanche un peu plus grossières : il s'agit respectivement d' Al_2O_3 et de la solution solide $(\text{U}_x, \text{Hf}_y)\text{O}_2$ (ségrégation d' UO_2 dans les zones plus blanches et de HfO_2 dans les zones moins blanches). En moyenne, la solution solide entourant les zones eutectiques (différente des dendrites) a pour formule $(\text{U}_{0,5}, \text{Hf}_{0,5})\text{O}_2$.

Les charges 2b, 2c et 2d ont été analysées par DRX (voir Annexe A17, *Figures A17-8 à A17-10*). Les spectres présentent les mêmes pics : Nous avons identifié $\text{UO}_{2,12}$, HfO_2 , Al_2O_3 et W issu du dépôt à la surface des charges après les essais. Une identification sommaire du spectre DRX attribue la phase majoritaire à $\text{UO}_{2,12}$. Néanmoins les analyses MEB/EDX montrent l'existence d'une solution solide $(\text{U}_{0,9}\text{Hf}_{0,1})\text{O}_2$ au niveau des dendrites. Il a été décidé d'attribuer la phase majoritaire $\text{UO}_{2,12}$ à cette solution solide de manière analogue à ce qui est fait pour le corium $(\text{U}_x, \text{Zr}_y)\text{O}_2$ des REP.

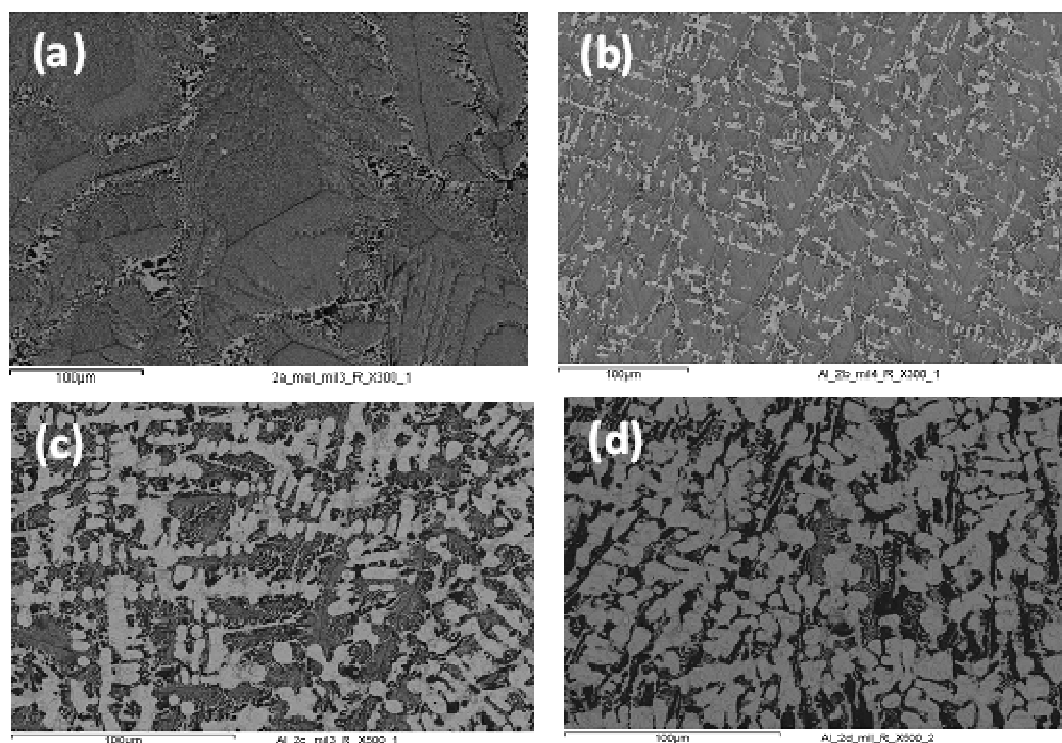


Figure 6-51 : Micrographies MEB caractéristiques des charges obtenues après refroidissement au cours des quatre essais CORSICCA 2_Al_2x relatifs à l'interaction UO_2 – Al_2O_3 – HfO_2 dans un creuset en tungstène

		Essai 1a	Essai 2b	Essai 2c	Essai 2d
Teneur initiale massique en UO_2		31%	40%	60%	70%
T eutectique		$1730 \pm 35^\circ\text{C}$	$1740 \pm 35^\circ\text{C}$	$1755 \pm 35^\circ\text{C}$	$1715 \pm 35^\circ\text{C}$
T liquidus pseudo-binaire $\text{UO}_2 - (50\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 50\% \text{HfO}_2)$		$1728 \pm 35^\circ\text{C}$	$2093 \pm 35^\circ\text{C}$	$2200 \pm 35^\circ\text{C}$	$2280 \pm 35^\circ\text{C}$
Composition massique eutectique	UO_2	30%	35%	32%	/
	Al_2O_3	35%	36%	47%	
	HfO_2	35%	29%	21%	

Tableau 6-5 : Tableau regroupant les températures eutectiques, les températures du liquidus et les compositions eutectiques relatives aux essais CORSICCA 2_Al_2x

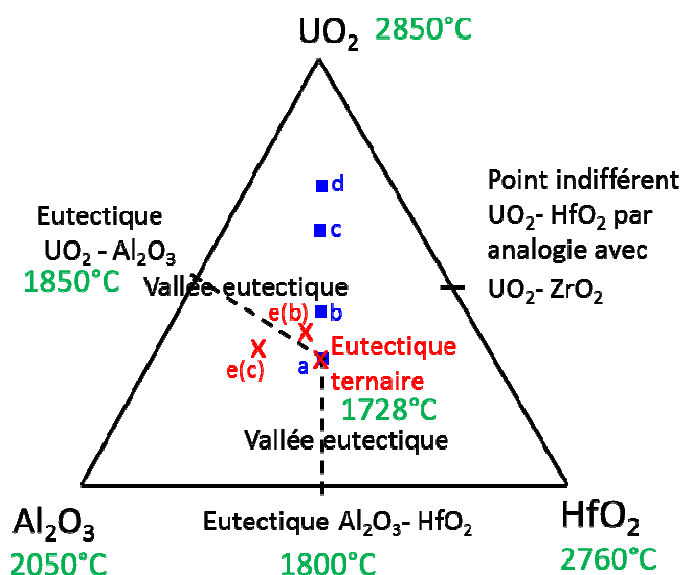


Figure 6-52: Triangle de compositions (compositions massiques) relatif au système ternaire $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$ montrant l'eutectique ternaire et les vallées eutectiques. Les compositions initiales des mélanges initiaux CORSICCA 2_Al_x sont représentées par des carrés bleus. Les compositions eutectiques correspondant à ces essais sont représentées par des croix rouges. L'eutectique relatif à l'essai d n'a pas pu être mesuré.

Le diagramme de phases pseudo-binaire $\text{UO}_2 - (50\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 50\% \text{HfO}_2)$ obtenu expérimentalement est représenté sur la Figure 6-53.

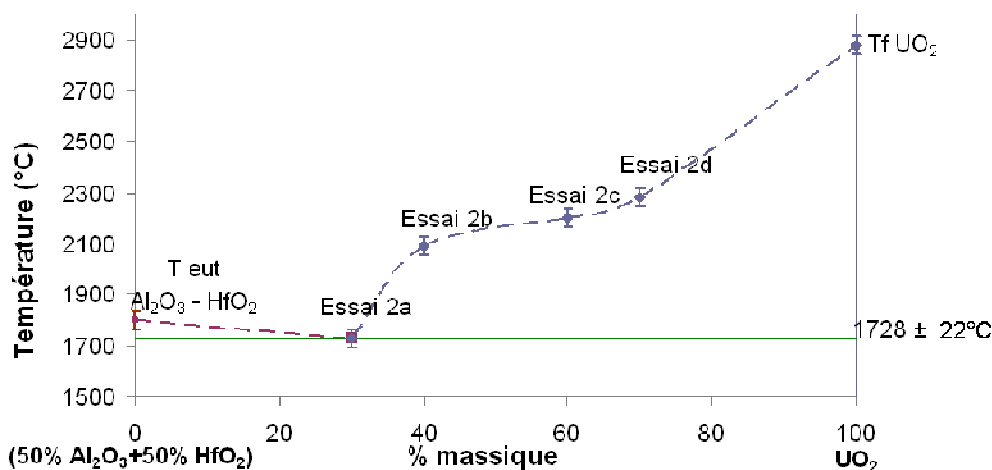


Figure 6-53: Pseudo-binaire $\text{UO}_2 - (50\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 50\% \text{HfO}_2)$

6.3.3. Synthèse des résultats des essais d'interaction entre UO_2 et les oxydes sacrificiels

Le *Tableau 6-6* récapitule l'ensemble des résultats de l'étude expérimentale réalisée sur les systèmes UO_2 – oxydes sacrificiels, à savoir les températures eutectiques, les compositions eutectiques et les phases identifiées dans les différentes charges après refroidissement. Les diagrammes de phases binaires modifiés à partir de nos résultats sont représentés sur les *Figures 6-54 à 6-57*.

Système	Température eutectique	Composition massique eutectique	Phases identifiées dans la charge après le refroidissement	Commentaires
UO_2 Al_2O_3	$1850 \pm 35^\circ\text{C}$	47% UO_2 53% Al_2O_3	Eutectique, UO_2 et Al_2O_3	Pas de lacune de miscibilité donc bon matériau diluant. Diagramme de phases modifié sur <i>Figure 6-54</i>
UO_2 Eu_2O_3	Non déterminée	55% UO_2 45% Eu_2O_3	Eutectique et $(\text{U}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O}_2$	Contamination par tungstène, Eu_2O_3 soluble dans UO_2 Diagramme de phases modifié sur <i>Figure 6-55</i> – diagramme de L.N. Grossman et al. remis en question
Al_2O_3 Eu_2O_3	$1660 \pm 35^\circ\text{C}$	42% Al_2O_3 58% Eu_2O_3	Eutectique, $\text{EuAl}_{11}\text{O}_{18}$ et EuAlO_3	Pas de composé défini $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Diagramme de phases modifié sur <i>Figure 6-56</i>
Al_2O_3 HfO_2	$1800 \pm 35^\circ\text{C}$	51% Al_2O_3 49% HfO_2	Eutectique	Diagramme de phases modifié sur <i>Figure 6-57</i>
UO_2 Al_2O_3 Eu_2O_3	$1670 \pm 35^\circ\text{C}$	37% UO_2 47% Al_2O_3 16% Eu_2O_3	Eutectique, $\text{EuAl}_{11}\text{O}_{18}$, EuAlO_3 et solution solide $(\text{U}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O}_2$	Existence probable d'autres eutectiques ternaires du fait de l'existence de trois eutectiques binaires dans le système Al_2O_3 - Eu_2O_3
UO_2 Al_2O_3 HfO_2	$1728 \pm 22^\circ\text{C}$	30% UO_2 35% Al_2O_3 35% HfO_2	Eutectique, Al_2O_3 et solution solide $(\text{U}_{1-x}\text{Hf}_x)\text{O}_2$ avec $(\text{U}_{0,9}\text{Hf}_{0,1})\text{O}_2$ au niveau des dendrites hypereutectiques	Représentation d'un invariant eutectique ternaire sur <i>Figure 6-51</i> et du pseudo-binaire UO_2 – $(50\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 50\% \text{HfO}_2)$ sur la <i>Figure 6-53</i>

Tableau 6-6 : Tableau récapitulatif de l'ensemble des résultats de l'étude expérimentale réalisée sur les systèmes UO_2 – oxydes sacrificiels

On remarque, qu'en général, les températures eutectiques binaires trouvées lors des expériences CORSICCA 2 sont inférieures aux températures eutectiques de la littérature, même si elles restent proches à l'erreur de mesure de 35°C près. Il en était de même lors de l'étalonnage avec l'alumine pure (Chapitre 5). En effet, la température de fusion de l'alumine trouvée expérimentalement était de $2030 \pm 35^\circ\text{C}$ alors que les valeurs reportées par la littérature étaient comprises entre 2040 et 2072°C . Cet écart systématique peut être dû au biais de la mesure par le pyromètre visant par le haut du creuset.

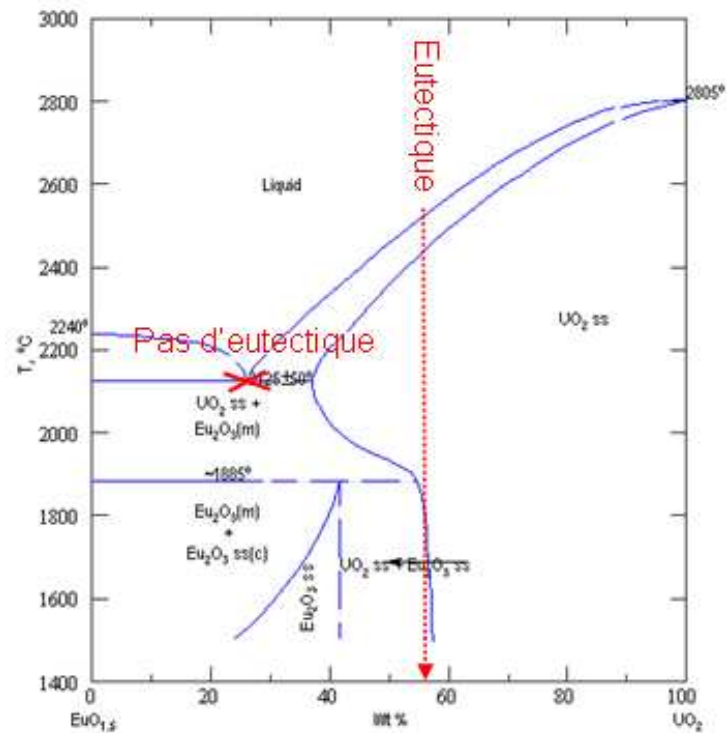


Figure 6-54 : Diagramme de phases Eu_2O_3 – UO_2 modifié après les essais CORSICCA 2_Eu_1

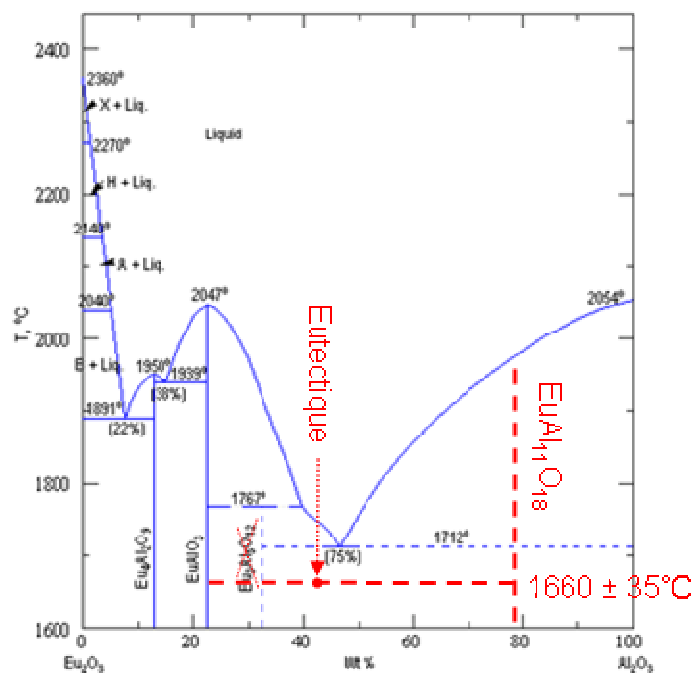


Figure 6-55 : Diagramme de phases binaire Eu_2O_3 – Al_2O_3 modifié à partir des essais CORSICCA 2_Eu_2

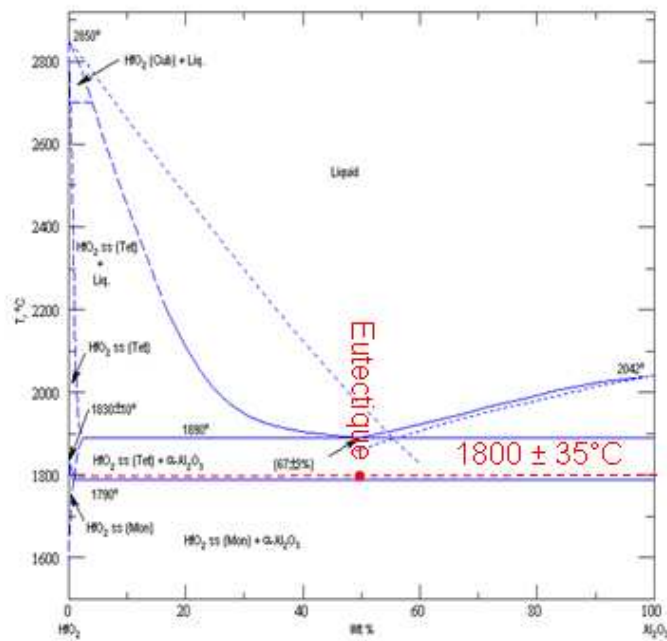


Figure 6-56 : Diagramme de phases binaire HfO_2 – Al_2O_3 modifié à partir de l'essai CORSICCA 2_Hf_1

Références bibliographiques du Chapitre 6

- [6.1] K. Plevacova, C. Journeau, P. Piluso, J. Poirier. An Experimental Study of the Effect of Boron Carbide on the SFR Corium Composition. Proceedings of IYNC 2010. Cape Town. South Africa. July 12-18, 2010.
- [6.2] K. Plevacova, C. Journeau, P. Piluso, J. Poirier, Etude du carbure de zirconium en tant que revêtement résistant au corium des réacteurs nucléaires, Matériaux 2010, Nantes, France, 18-22 octobre 2010
- [6.3] P. Hofmann, M.E. Markiewicz, J.L. Spino, Reaction behaviour of B_4C absorber material with stainless steel and zircaloy in severe light water reactor accident, Nuclear Technology, Vol. 90, May 1990, p.226-244
- [6.4] B.W. Howlet, A Note on the Uranium – Boron Alloy System, J. Inst. Met. 88 (1959-1960) 91
- [6.5] C. Guéneau, S. Chatain, J.C. Dumas, J. Lechelle, C. Rado, F. Defoort, N. Dupin, B. Sundman, H. Noel, R. Konings, FUELBASE: a thermodynamic database for advanced nuclear fuels, Proceedings HTR2006: 3rd International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology, October 1-4, 2006, Johannesburg, South Africa
- [6.6] R.E. Woodley, Variation of the oxygen potential of a mixed-oxide fuel with simulated burn-up, Journal of Nuclear Materials, 74 (1978) 290-296
- [6.7] C. Journeau, K. Plevacova, G. Rimpault, S. Pomeroy. Sacrificial Materials for SFR Severe Accident Mitigation. Proceedings of ICAPP'10. San Diego. CA. USA. June 13-17, 2010.
- [6.8] W.A. Lambertson, M.H. Mueller, Uranium oxide phase equilibrium systems: I, UO_2 – Al_2O_3 , Journal of the American Ceramic Society, 36 (1953) 329 – 331
- [6.9] C. Guéneau, V. Dauvois, P. Pérodeaud, C. Gonella, O. Dugne, Liquid immiscibility in a (O,U,Zr) model corium, Journal of Nuclear Materials 254 (1998) 158–174
- [6.10] L. N. Grossman, J. E. Lewis, D. M. Rooney, The system UO_2 - Eu_2O_3 at high temperatures, J. Nucl. Mater., 21 [3] 302-309 (1967)
- [6.11] P. Wu, A.D. Pelton, Coupled thermodynamic-phase diagram assessment of the rare earth oxide - aluminium oxide binary systems, Journal of Alloys and Compounds, 179 (1992) 259-287
- [6.12] M. Mizuno, T. Yamada, T. Noguchi, Phase diagrams of the systems Al_2O_3 - Eu_2O_3 and Al_2O_3 - Gd_2O_3 at high temperatures, Yogyo Kyokaishi (J. Ceram. Soc. Jpn.), 85 (1977) 543-548
- [6.13] N.I. Timofeeva, E.N. Timofeeva, L.N. Drozdova, O.A. Mordovin, Investigation of the interaction of aluminium oxide with europium oxide, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 5 (1969) 1742-1744
- [6.14] L. M. Lopato, A. V. Shevchenko, and G. I. Gerasimyuk, The system HfO_2 – Al_2O_3 , Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 12 [9] 1623-1626 (1976); Inorg. Mater. (Engl. Transl.), 12 [9] 1331-1334 (1976)
- [6.15] G. Trillon, Analyses des phases du corium par diffraction des rayons X, rapport CEA-R-6045, 2004

Chapitre 7. SYNTHÈSE ET CONCLUSION

7.1. Discussion sur le choix des matériaux sacrificiels

Une synthèse des résultats de ce mémoire est présentée afin de proposer les matériaux sacrificiels adéquats pour le RNR-Na de génération IV.

7.1.1. Matériau sacrificiel pour les systèmes d'arrêt passifs

Concernant le matériau sacrificiel absorbant pour les systèmes d'arrêt complémentaires passifs, le carbure de bore est le matériau le mieux connu car déjà utilisé dans des réacteurs RNR-Na antérieurs. Sa capacité d'absorption est la meilleure de tous les absorbants, d'autant plus qu'il peut être enrichi en isotope absorbant ^{10}B . En effet, des calculs neutroniques dans la configuration de l'écroulement total du cœur (combustible $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ compacté, structures en acier stratifiées au-dessus) ont montré que si l'on suppose un mélange homogène combustible – absorbant, il faudrait seulement $0,2 \text{ m}^3$ de B_4C enrichi à 90 % en ^{10}B pour garantir la sous-criticité de la partie fissile, contre $0,5 \text{ m}^3$ de B_4C naturel ou d' Eu_2O_3 , ou encore $3,5 \text{ m}^3$ d' UO_2 appauvri. Le volume du matériau à introduire doit être le plus faible possible pour limiter le volume des tubes guides dans le cœur de réacteur.

Par contre l'hypothèse d'un mélange homogène entre le B_4C et le combustible oxyde à haute température peut être remise en question. Des calculs thermodynamiques à l'aide du logiciel GEMINI2 couplé à la base de données Nuclea_08 ont été effectués en assimilant le combustible au dioxyde d'uranium (on ne disposait d'aucune base de données regroupant à la fois Pu, U et B_4C). Ces calculs ont montré qu'une partie du bore se volatiliserait sous forme d'oxydes de bore volatils (BO , B_2O_2) à partir de 1800°C environ et s'échapperait du mélange $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C}$ (– Acier). Ensuite, le bore restant dans le système aurait tendance à se mélanger à une phase borure issue de la réduction de l'oxyde d'uranium, non miscible avec l' UO_2 en excès. L'élément absorbant bore serait ainsi distribué de manière non homogène entre les différentes phases formées au sein du système, à savoir la phase gazeuse (avec la formation des gaz BO et B_2O_2), la phase borure (contenant l'uranium réduit) et la phase oxyde (contenant l'uranium en excès).

Le calcul des quantités de bore par rapport aux quantités d'uranium a été effectué dans la phase borure et dans la phase oxyde à 3000°C et ces quantités ont été comparées à la quantité d'absorbant nécessaire pour garantir la sous-criticité dans le cas du scénario idéal d'un mélange homogène combustible – absorbant. Il a été montré que la sous-criticité sera dans tous les cas garantie dans la phase borure. Dans la phase oxyde, le résultat est plus mitigé : il dépend de l'enrichissement du B_4C en isotope ^{10}B et du scénario accidentel considéré. Lors de la fusion d'un assemblage avec système d'arrêt complémentaire passif contenant l'inventaire de combustible d'un assemblage classique et du B_4C enrichi en 90% en ^{10}B , la sous-criticité devrait être tout juste garantie. Par contre si l'on considère la fusion de tout le cœur avec les barres de contrôle classiques et les systèmes d'arrêt passifs, la sous-criticité peut être remise en question même dans le cas d'utilisation du B_4C enrichi en 90% en ^{10}B dans tous ces systèmes. Néanmoins, la présence de bore dans la phase

borure située au-dessus ou en dessous du liquide oxyde pourrait avoir un effet neutronique favorable qui devra être quantifié.

Les calculs thermodynamiques décrits ci-dessus ont été effectués avec la base de données Nuclea_08. La fiabilité de cette base de données est estimée à partir des critères de qualité, basés sur la comparaison entre les calculs et les données expérimentales disponibles à ce jour pour un système chimique donné. Or les sous-systèmes contenant le bore, étaient considérés en général comme « perfectibles ». C'est-à-dire que plusieurs domaines de ces systèmes auraient besoin de données expérimentales supplémentaires.

En conséquence, des expériences à petite échelle ont été réalisées dans l'installation VITI afin de valider les calculs thermodynamiques GEMINI2 pour les systèmes Acier inoxydable – B_4C et UO_2 – B_4C . Le but de ces études était également d'apporter les informations expérimentales sur les différentes phases qui sont susceptibles de se former dans des conditions d'accident grave au-delà de 2000°C. Le scénario accidentel qui a été simulé lors de ces expériences est le scénario de fusion d'un assemblage avec système d'arrêt complémentaire passif de type SEPIA. L'essai de fusion du mélange correspondant à l'inventaire en B_4C et en acier d'un assemblage avec système d'arrêt passif sans prendre en compte le combustible a conduit à une température de solidus expérimentale de $1500 \pm 35^\circ C$. La charge après refroidissement contenait majoritairement la phase FeB et la phase bore (minoritaire). Si l'on assimile l'acier au fer, la température de solidus expérimentale ainsi que la composition de la charge sont en accord avec le diagramme de phases B – Fe [7.1], pour 19,5% de B en masse. Dans l'ensemble, les calculs GEMINI2 peuvent être considérés comme valides pour le système B_4C – Acier inoxydable étudié, sauf pour la phase bore dont l'existence n'a cependant pas été confirmée par l'analyse DRX.

Concernant les essais d'interaction au sein du système UO_2 – B_4C simulant la fusion d'un assemblage avec système d'arrêt complémentaire SAC (sans prendre en compte l'acier), ceux-ci ont permis de valider en grande partie les calculs effectués préalablement à l'aide du logiciel GEMINI2 couplé à la base de données Nuclea_08. Deux types d'essais ont été réalisés : dans un creuset en graphite muni d'un revêtement en ZrC et dans un creuset en tungstène.

Lors du chauffage de la charge jusqu'à 2200°C dans un creuset en graphite, le revêtement en ZrC n'a pas joué son rôle de barrière protectrice. Ainsi, la charge a été carburée, ce qui a abaissé la température de solidus de la charge à 2000°C, au lieu des 2400°C prévus par GEMINI2. Malgré cette carburation, cet essai a permis de montrer l'affinité du bore pour l'uranium : un borocarbure d'uranium a été formé. Lorsque la simulation de cet essai a été refaite à l'aide de GEMINI2 en présence de carbone en excès, la température de solidus expérimentale de 2000°C, ainsi que la formation d'une seule phase de type B_2CU ont été retrouvées avec une très bonne précision.

L'essai d'interaction entre UO_2 et B_4C a été refait dans les mêmes proportions que précédemment dans un creuset en tungstène, pour un chauffage jusqu'à 2400°C. La charge n'a pas fondu au cours de cet essai, ce qui avait été prédit à cette température par GEMINI2 et comme prévu, un mélange UO_2 – B_4U a été obtenu à l'état solide. Concernant la formation de la phase gazeuse, celle-ci a été confirmée dans VITI par la mesure de perte de masse des échantillons. Les gaz ont pu être

analysés à l'aide d'un spectromètre de masse à haute température au CEA à Saclay. Ces analyses permettent de conclure sur la formation d'oxydes de carbone et de bore également prévus par GEMINI2. Ainsi, les calculs GEMINI2 + Nuclea_08 peuvent maintenant être considérés comme fiables pour le système $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C} (-\text{C})$ pour les températures des essais réalisés.

Sachant que les deux composés UO_2 et B_4U coexistent expérimentalement à l'état solide à 2400°C , il est très probable qu'à plus haute température la formation de deux liquides immiscibles, un borure et un oxyde, ait lieu conformément aux calculs. Il conviendrait néanmoins de confirmer cela expérimentalement et porter le mélange $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C}$ jusqu'à la fusion si l'on persiste à vouloir utiliser du B_4C pour la mitigation des accidents graves.

Il faut souligner les difficultés rencontrées lors des analyses chimiques EDX liées à la présence dans les systèmes étudiés des éléments légers (B, C et O) à côté de l'élément lourd U. L'objectif visé de cette analyse était d'identifier les phases formées, ce qui a été possible. Mais ce qui aurait été intéressant était le dosage du bore, élément absorbant, au sein de ces phases. Or il a été vu que l'analyse EDX ne donne pas des résultats quantitatifs suffisamment précis.

Il serait alors pertinent dans le futur d'avoir recours à d'autres méthodes d'analyse qui n'ont pas été accessibles au cours des travaux présentés dans ce mémoire pour doser le bore. Par exemple, S. Sao Joao et al. ont analysé de manière quantitative le mélange B_4C – acier inoxydable par la méthode EPMA (Electron Probe MicroAnalysis) [7.2]. La mesure du contenu en bore dans les phases Fe – B a été effectuée avec une précision absolue de seulement 2 %. L'incertitude va cependant augmenter dans le système U – B car l'uranium a une masse atomique trois fois plus élevée que le fer.

Ensuite, si un mélange composé de deux phases non miscibles après la fusion du système $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C}$ avait été obtenu, l'analyse de chacune des deux phases aurait pu être effectuée à l'aide de la microdiffraction X [7.3]. La méthode consiste à focaliser à l'aide d'un microscope optique la phase voulue et l'analyser avec un diffractomètre de rayons X.

Malgré l'imprécision de l'analyse chimique, les essais réalisés ont permis de conclure que l'élément absorbant bore est susceptible de se trouver séparé de la partie de la matière fissile contenue dans la phase oxyde lors d'un accident grave de fusion du cœur du réacteur.

Une solution pour assurer la sous-criticité du mélange serait d'augmenter la quantité initiale de carbure de bore dans le système. Dans le cas de l'utilisation du B_4C enrichi à 90% en ^{10}B dans les barres de contrôle et les systèmes d'arrêt complémentaires passifs (cas le plus favorable), la proportion de B_4C dans le mélange $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C}$ devrait être augmentée environ d'un ordre de grandeur. Or, la réaction de réduction de la matière fissile oxyde par le carbure de bore conduit à la production très importante de gaz sous forme d'oxydes de carbone. Ainsi, introduire trop de B_4C dans le cœur du réacteur pourrait conduire à une surpression dans le réacteur. De plus, dans ce cas, tout le corium serait réduit sous forme métallique et aurait un comportement très différent de celui du corium oxyde n'ayant pas interagi avec le B_4C . La phénoménologie d'un combustible non-oxyde est très peu connue à ce jour. Utiliser un carbure de bore moins riche en carbone (teneur en C inférieure à celle de la fusion congruente) limiterait à priori la production des oxydes de carbone.

Une autre solution consisterait à remplacer le carbure de bore dans les systèmes d'arrêt complémentaires passifs par un oxyde absorbant, par exemple par HfO_2 , Dy_2O_3 , Gd_2O_3 ou Eu_2O_3 . Ces oxydes absorbants remplissent tout à fait le cahier des charges établi si l'on considère leurs propriétés physico-chimiques trouvées dans la littérature. Leur principale attrait est leur miscibilité avec $(\text{U},\text{Pu})\text{O}_2$. Leur température de fusion est supérieure à 2000°C et ils forment un eutectique avec UO_2 . Du point de vu de l'efficacité de l'absorption neutronique, l' Eu_2O_3 a un pouvoir absorbant équivalent au B_4C naturel. Les oxydes de hafnium et de gadolinium sont moins efficaces (même insertion d'anti-réactivité pour les deux oxydes) mais restent de très bons absorbants. Concernant les propriétés neutroniques de l'oxyde de dysprosium, aucune information n'a pu être récoltée. Un retour d'expérience existe avec Eu_2O_3 en tant qu'absorbant dans des RNR-Na [7.4] : il a montré un bon comportement sous irradiation.

Dans le cas du mélange de ces oxydes absorbants avec le corium, l'existence de deux phases suivantes à haute température peut être prévue de façon qualitative:

- Une phase métallique contenant l'acier, le bore des barres de contrôle et un peu d'uranium issu de la réduction de l' UO_2 .
- Une phase oxyde contenant le combustible oxyde et l'oxyde absorbant garantissant la sous-criticité de cette phase.

Eu_2O_3 a été choisi comme représentant des trois oxydes des terres rares pour la réalisation des expériences. Eu_2O_3 a été chauffé au contact avec l' UO_2 (mélange intime de poudres) dans VITI afin de vérifier la bonne miscibilité entre l' UO_2 et l'oxyde absorbant Eu_2O_3 et de valider la composition et la température eutectiques reportées par L.N. Grossman et al. en 1967 [7.5]. Cet eutectique se situe à la composition massique à 75% Eu_2O_3 et $2125 \pm 50^\circ\text{C}$. De nombreuses différences ont été constatées lors de l'étude du binaire $\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{UO}_2$ par rapport au diagramme de phases établi par L.N. Grossman et al.

Dans le creuset en tungstène, aucune structure eutectique n'a été observée pour la composition massique 75% $\text{Eu}_2\text{O}_3 - 25\%$ UO_2 , alors qu'elle l'a été par L.N. Grossman et al. Une pollution significative de la charge par du tungstène reportée par l'auteur a par contre été confirmée. Concernant l'essai dans le creuset en UO_2 , de rares zones eutectiques ont été trouvées mais leur composition massique (45% $\text{Eu}_2\text{O}_3 - 55\%$ UO_2) est éloignée de la composition de la bibliographie. Le mélange a subi un fort enrichissement en UO_2 provenant du creuset, ce qui a conduit à une nouvelle composition globale du mélange (52% $\text{Eu}_2\text{O}_3 - 48\%$ UO_2). A cette composition une solution solide $(\text{U}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O}_2$ s'est formée. Une solution solide de ce type a également été reportée par L.N. Grossman à la composition massique 52% $\text{Eu}_2\text{O}_3 - 48\%$ UO_2 considérée.

La formation d'une solution solide entre les deux oxydes témoigne d'une très bonne miscibilité entre UO_2 et Eu_2O_3 ce qui est très favorable pour la dilution de la matière fissile et surtout une absorption neutronique efficace. Par contre le système $\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{UO}_2$ reste mal connu. En effet, le seul diagramme de phases connu à ce jour présente de nombreuses zones mal connues et très probablement une composition eutectique erronée.

Concernant le système binaire $\text{UO}_2 - \text{HfO}_2$, aucune étude expérimentale n'a pu être réalisée à cause d'une température eutectique supérieure à la température maximale

pouvant être atteinte dans VITI. Cependant il a été montré avec GEMINI2 que les systèmes contenant HfO_2 peuvent être traités par analogie à partir des systèmes contenant ZrO_2 à la place de HfO_2 . Ainsi, la composition massique du point indifférent dans le système $\text{UO}_2 - \text{HfO}_2$ serait voisine à 46% d' UO_2 .

Nous possédons une bonne connaissance de ZrO_2 utilisé dans les réacteurs de génération II et III. L'extrapolation des résultats obtenus sur ZrO_2 pourront être extrapolés à HfO_2 . ZrO_2 et UO_2 sont connus pour former une solution solide quelque soit leur proportion [7.6]. On peut donc estimer que HfO_2 et UO_2 sont également bien miscibles.

Nous avons vu que les deux oxydes absorbants étudiés expérimentalement HfO_2 et Eu_2O_3 étaient bien miscibles avec UO_2 : ils forment tous les deux avec UO_2 une solution solide. Néanmoins Eu_2O_3 paraît plus réactif que HfO_2 . Par exemple, il a réagi pendant les différents essais avec tungstène et le zirconium en formant des oxydes mixtes. Il est également plus volatil que HfO_2 : en effet un dépôt contenant Eu_2O_3 a été retrouvé sur les parois de l'enceinte VITI lorsqu'il a été chauffé au-delà de 2150°C alors que ce n'était pas le cas avec HfO_2 . La volatilité d' Eu_2O_3 au-delà de cette température a également été observée par M. Foex et al. [7.7]. Ils ont également conclu lors de leurs essais au caractère très réductible d' Eu_2O_3 . De plus, Eu_2O_3 est plus coûteux que HfO_2 et ses principaux nucléides identifiés en fin d'irradiation sont des émetteurs gamma avec une période de plusieurs années (le seul émetteur gamma issu de l'irradiation de hafnium, ^{175}Hf , a une période de 70 jours).

HfO_2 semble mieux convenir qu' Eu_2O_3 du point de vue de stabilité physico-chimique. Il est cependant un moins bon absorbant : il en faudrait environ deux fois plus en volume que pour l' Eu_2O_3 pour la même efficacité. Or pour la mitigation près du cœur du réacteur, le caractère absorbant est primordial. Ainsi, malgré la réactivité importante d' Eu_2O_3 , ce dernier serait à privilégier (mais sa volatilité est à étudier afin de s'assurer qu'il reste présent près du cœur pour la mitigation).

7.1.2. Matériau sacrificiel pour le récupérateur de corium

Concernant le matériau sacrificiel pour le récupérateur de corium, une présélection a été réalisée à partir du cahier des charges du Chapitre 3. Ce matériau a été choisi dans la famille des oxydes réfractaires pour leur aptitude à se mélanger avec la matière fissile oxyde. Une revue de différentes propriétés physico-chimiques de ces oxydes réfractaire a été effectuée afin de conclure sur leur adéquation par rapport au cahier des charges. L'alumine Al_2O_3 remplit l'ensemble des critères de manière tout à fait satisfaisante. Sa température de fusion (2070°C) est bien supérieure à la température d'ébullition du sodium, sa température d'ébullition (2980°C) est supérieure à la température de fusion du combustible et ses propriétés thermiques (enthalpie de fusion, chaleur spécifique) satisfont également le cahier des charges. Elle forme de plus avec l'oxyde d'uranium un eutectique à une température très convenable pour un récupérateur (environ 1900°C ce qui est bien inférieur au critère de température eutectique maximum de 2150°C). Le diagramme d'Ellingham a permis de conclure sur sa compatibilité avec le sodium, ainsi que des essais de compatibilité à 800°C en absence d'impuretés [7.8]. Néanmoins, la possibilité de formation de l'alumine beta dans le système $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ne peut pas être complètement exclue. Mais dans la configuration du récupérateur de corium où

l'alumine alpha pourrait être en contact avec le sodium liquide contenant seulement 1,5 ppm d'O₂ l'existence de l'alumine beta semble moins probable. Le critère de compatibilité du matériau sacrificiel avec le sodium est surtout important dans le cas du récupérateur interne car on ne peut pas exclure le risque de percement des cassettes en acier inoxydable dans lesquelles il sera contenu pour éviter son érosion pendant le fonctionnement nominal du réacteur. Dans le récupérateur externe, le sodium et le matériau sacrificiel ne seront pas en contact pendant le fonctionnement normal du réacteur.

Une autre incertitude sur l'alumine était l'existence possible d'une lacune de miscibilité reportée par certains auteurs [7.9]. L'étude expérimentale du système UO₂ – Al₂O₃ a permis d'infirmer l'existence de cette lacune. On a également confirmé l'existence d'un eutectique entre les deux oxydes : la composition massique trouvée expérimentalement était de 53% Al₂O₃ – 47% UO₂ ce qui est identique à 1% près à la composition du diagramme de phases considéré comme référence. La température moyenne de l'eutectique a été trouvée expérimentalement égale à 1850 ± 35°C. Cette température est légèrement plus basse que celle du diagramme des phases existant (1915 ± 15°C).

Le choix de l'alumine est conforté par son coût très accessible et par le choix de ce matériau par les Russes comme un composant du matériau sacrificiel pour le récupérateur dans le projet VVER 1000-91.

Ainsi, l'alumine pourrait être envisagée en tant que matériau sacrificiel, de même qu'un matériau composé d'Al₂O₃ et un autre oxyde, tel que l'oxyde de hafnium, de gadolinium ou d'euporium. Mélanger ce deuxième matériau à l'alumine pourrait apporter un renforcement mécanique, une conductivité thermique plus faible ainsi qu'une propriété d'absorption neutronique que l'alumine seule ne possède pas. De plus, la température de l'eutectique entre le sacrificiel mixte et le combustible oxyde (qui doit être inférieure à 2150°C dans le récupérateur) se trouverait abaissée ce qui favoriserait la dilution et l'étalement de la matière fissile. Les proportions entre l'alumine et l'oxyde mixte au sein du sacrificiel seront choisies au niveau de l'eutectique pour ces mêmes raisons de température de fusion la plus basse possible (mais toujours supérieure à 900°C). Dans le cas de l'existence de plusieurs eutectiques, c'est l'eutectique le plus riche en aluminium qui sera choisi pour des questions du coût du matériau sacrificiel.

Les systèmes ternaires UO₂ – Al₂O₃ – Oxyde absorbant n'étaient pas décrits à ce jour. C'est pourquoi une étude expérimentale de ces systèmes a été initiée dans l'installation VITI. Les oxydes absorbants étudiés ont été HfO₂ et Eu₂O₃. Eu₂O₃ a été choisi pour représenter les oxydes des terres rares. Il s'agit de plus de l'absorbant oxyde le plus efficace pour les RNR-Na pour lequel un retour d'expériences existe.

Il s'agissait d'apporter les premiers points caractéristiques sur les diagrammes ternaires UO₂ – Al₂O₃ – HfO₂ et UO₂ – Al₂O₃ – Eu₂O₃. Le premier point recherché était l'eutectique ternaire. Connaître cet eutectique ternaire donne des indications sur le chemin de solidification que suivrait le mélange matière fissile – sacrificiel dans le récupérateur. Pour pouvoir étudier un système chimique ternaire, les diagrammes binaires inclus dans ce ternaire doivent être connus. Ainsi, l'étude expérimentale a d'abord consisté à vérifier les binaires existants Al₂O₃ – Eu₂O₃, Al₂O₃ – HfO₂ et UO₂ – Eu₂O₃, et plus particulièrement à valider les points eutectiques dans ces

systèmes. Nous avons vu précédemment que le binaire $\text{UO}_2 - \text{HfO}_2$ n'a pas pu être étudié pour des raisons techniques.

L'étude du système binaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ a été basée sur le diagramme établi par P. Wu et al. [7.10]. Ce diagramme présente trois points eutectiques. Lors de l'étude expérimentale dans VITI on s'est intéressé à l'eutectique le plus riche en Al_2O_3 car il devrait se former à la plus basse température des trois eutectiques du système, ce qui est favorable pour la dilution des oxydes fissiles. De plus, il s'agit de l'eutectique avec la plus faible quantité d' Eu_2O_3 ce qui est le plus intéressant du point de vue du coût du matériau sacrificiel mixte.

Lors de nos essais, la formation d'un eutectique entre Eu_2O_3 et Al_2O_3 a été confirmée. La composition massique expérimentale de l'eutectique, 42% $\text{Al}_2\text{O}_3 - 58\%$ Eu_2O_3 , est proche de l'eutectique du diagramme binaire établi par P. Wu et al. (47% $\text{Al}_2\text{O}_3 - 53\%$ Eu_2O_3). Les composés définis constituant l'eutectique sont $\text{EuAl}_{11}\text{O}_{18}$ et EuAlO_3 . Le composé défini $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ n'a pas été trouvé expérimentalement ce qui est en accord avec les travaux de M. Mizuno et al. [7.11]. Par contre $\text{EuAl}_{11}\text{O}_{18}$, mentionné par N.I. Timofeeva et al. [7.12], a été observé. Il est néanmoins possible que ce dernier composé existe à la température ambiante et se décompose à haute température. On note que le diagramme de phases établi par P. Wu et al. ne commence qu'à 1600°C. La température de l'eutectique recherché était mentionnée à 1712°C sur le diagramme de phases existant. Expérimentalement, sa température a été trouvée à $1660 \pm 35^\circ\text{C}$ ce qui est légèrement plus bas.

L'étude expérimentale du diagramme binaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$ a été basée sur le diagramme de phases établi par L.M. Lopato et al. [7.13]. Cette étude a permis de confirmer la composition massique de l'eutectique ($50 \pm 3\%$ Al_2O_3). En effet, la composition massique expérimentale de l'eutectique entre Al_2O_3 et HfO_2 est 51% $\text{Al}_2\text{O}_3 - 49\%$ HfO_2 . La température de l'eutectique est de $1800 \pm 35^\circ\text{C}$ ce qui est inférieur à la température du diagramme de phases (1890°C) de la littérature.

Concernant le système $\text{UO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$, la synthèse de l'étude expérimentale figure dans le paragraphe précédent consacré aux matériaux absorbants pour les systèmes d'arrêt passifs. Le seul diagramme de binaire existant $\text{UO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ établi par L.N. Grossman et al. [7.5] n'a pas été validé et un nouvel eutectique a été trouvé à la composition 46% $\text{UO}_2 - 54\%$ Eu_2O_3 . Il serait intéressant dans le futur d'effectuer un essai de chauffage avec une charge ayant cette composition pour confirmer l'existence de ce nouvel eutectique.

Le système ternaire $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ a été difficile à étudier. Après plusieurs essais infructueux, une microstructure caractéristique de l'eutectique a finalement été trouvée (essai dans le creuset en tungstène) dont la composition massique est 47% Al_2O_3 , 16% Eu_2O_3 , 37% UO_2 . La température de solidus correspondant au mélange avec l'eutectique était de $1670 \pm 35^\circ\text{C}$.

L'étude du système ternaire $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$ a permis de trouver l'eutectique massique ternaire 35% Al_2O_3 , 35% HfO_2 et 30% UO_2 . Il s'agit du minimum de la vallée eutectique sur le diagramme de phases ternaire. Les trois essais suivants ont consisté à augmenter la quantité d' UO_2 en conservant le rapport $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ constant, égal à 1 (ce qui correspond à l'eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$). En effet, dans le récupérateur de corium les proportions d' Al_2O_3 et de HfO_2 seront constantes. C'est la

quantité de combustible oxyde qui va varier. La composition eutectique des mélanges hypereutectiques en UO_2 est différente. Il s'agit des compositions sur la pente de la vallée eutectique. Les deux points eutectiques correspondant aux mélanges avec 40% et 60% d' UO_2 (en masse) se trouvent bien sur la ligne qui lie l'eutectique binaire $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ et l'eutectique ternaire $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$. La température de l'eutectique ternaire a été déterminée égale à $1728 \pm 22^\circ\text{C}$.

Les systèmes ternaires présentent tous les deux une température eutectique conforme au cahier des charges (inférieure à 2150°C) et les deux matériaux sacrificiels mixtes $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$ ont montré une bonne miscibilité avec le dioxyde d'uranium représentant le combustible oxyde.

Dans le système ternaire avec HfO_2 , les binaires présentent tous un seul eutectique (dans le système $\text{UO}_2 - \text{HfO}_2$ il s'agit en fait d'un point indifférent). Il y a donc un seul eutectique ternaire et nous l'avons déterminé. Par conséquent l'emplacement de vallées eutectiques et donc le chemin de solidification sont prévisibles. De plus Zr et Hf sont très similaires du point de vue de leur comportement physico-chimique (car même structure cristalline et rayons ioniques très proches). Nous possédons une bonne connaissance de ZrO_2 utilisé dans les réacteurs de génération II et III. L'extrapolation des résultats obtenus sur ZrO_2 est donc possible pour HfO_2 .

Le système ternaire avec Eu_2O_3 est plus compliqué car le binaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ présente plusieurs eutectiques. Dans le diagramme ternaire il existe donc plusieurs eutectiques ternaires et par conséquent plusieurs chemins de solidification possibles. Dans le cas d'un accident grave, il est important de connaître le chemin de solidification et l'eutectique formé pour pouvoir prévoir la façon dont le mélange matière fissile – matériau sacrificiel va solidifier. Le système avec Eu_2O_3 ne répond pas à toutes ces exigences. Il est important de souligner que les systèmes binaires mettant en jeu Gd_2O_3 et Dy_2O_3 avec Al_2O_3 possèdent eux aussi plusieurs eutectiques. Il est ainsi évident, que les diagrammes de phases ternaire avec UO_2 correspondants, présenteront eux aussi plusieurs chemins de solidification possibles. La priorité sera donc donnée au système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$.

7.2. Conclusion et perspectives

7.2.1. Conclusion

Les travaux de thèse décrits dans ce mémoire s'inscrivent dans le cadre des études de sûreté nucléaire menées au CEA sur les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) de quatrième génération. Ces réacteurs sont étudiés dans l'objectif de la préservation des ressources naturelles en uranium, du recyclage des déchets radioactifs ainsi que d'un cycle nucléaire plus économique. L'objectif de sûreté fixé pour ce RNR-Na de génération IV est une sûreté au moins équivalente à celle du réacteur de génération III, EPR.

Afin d'atteindre cet objectif de sûreté, des systèmes de mitigation d'un hypothétique accident grave de fusion du cœur du réacteur doivent être mis en place. Au cours d'un tel type d'accident, un mélange complexe et agressif appelé corium, issu de la dégradation du cœur du réacteur et des structures environnantes, se forme. Il s'agit principalement d'un mélange d' $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ et d'acier inoxydable. Parmi les systèmes de mitigation, des systèmes d'arrêt complémentaires passifs et un récupérateur de

corium devraient contenir des matériaux dits « sacrificiels ». Deux types de matériaux sacrificiels sont considérés :

- Matériaux sacrificiels « absorbants », capables d'absorber des neutrons et donc d'arrêter la réaction nucléaire en chaîne au sein de la masse fissile.
- Matériaux sacrificiels « diluants », dont le rôle est de diluer le corium.

Concernant les matériaux absorbants, l'absorbant neutronique carbure B_4C est envisagé pour être placé dans le cœur ou à proximité, dans les barres de contrôle et, éventuellement, dans les dispositifs d'arrêts complémentaires. Dans le cas de l'accident hypothétique de fusion du cœur, le B_4C pourrait se mélanger au combustible fondu avant la phase de relocalisation. Il est donc indispensable de connaître le comportement de ce composé au contact avec les éléments constituant le corium. En ce qui concerne les matériaux sacrificiels diluants, ceux-ci seront disposés à l'intérieur d'un récupérateur de corium afin d'avoir un récupérateur plus robuste que lors des projets antérieurs (réacteur Superphénix). Le rôle de ces matériaux est de protéger le récupérateur et d'abaisser la température du corium par la dilution de ce dernier, jusqu'à conduire à un système stable. A partir du cahier des charges établi pour les matériaux du récupérateur, les oxydes mixtes $Al_2O_3 - HfO_2$ et $Al_2O_3 - Eu_2O_3$ ont été présélectionnés. En effet ceux-ci paraissent les plus intéressants de part de leurs propriétés physico-chimiques, et plus particulièrement de part leur aptitude à bien se mélanger avec le combustible oxyde. Les oxydes HfO_2 et Eu_2O_3 permettraient d'ajouter un caractère absorbant au diluant qu'est l'alumine Al_2O_3 . Ces deux oxydes absorbants peuvent également être considérés en tant que solutions alternatives à l'absorbant carbure B_4C près du cœur du réacteur.

Des calculs thermodynamiques à l'aide du logiciel GEMINI2 couplé à la base de données Nuclea_08 et une étude expérimentale à petite échelle mise en place et menée à très hautes températures (jusqu'à $2400^\circ C$) sur la plate-forme expérimentale du Laboratoire pour la Maîtrise des Accidents graves (LMA) ont permis de comprendre en grande partie les interactions qui peuvent avoir lieu dans les systèmes $UO_2 - B_4C$ et $UO_2 -$ matériaux oxydes présélectionnés.

L'étude expérimentale du système $B_4C - UO_2$ a montré une bonne fiabilité des calculs GEMINI2 + Nuclea_08 pour les compositions et les températures considérées. L'ensemble de l'étude a permis de conclure sur la volatilisation d'une partie de l'élément bore à partir de $1800^\circ C$ et sur la formation de deux phases immiscibles, une oxyde et une borure, au-delà de $2000^\circ C$, conduisant à la ségrégation du bore d'une partie du combustible fissile. Cette séparation des phases pourrait avoir des effets néfastes vis-à-vis de la neutronique : l'élément bore pourrait se ségréger d'une partie de la matière fissile. D'après ces résultats la quantité de B_4C à introduire dans le réacteur devrait être reconsidérée. Une première étude neutronique a conclu sur la nécessité de multiplier par huit la quantité de B_4C dans le cas de l'utilisation du B_4C enrichi à 90% en ^{10}B . Sinon, des oxydes absorbants miscibles avec le combustible, tels que HfO_2 et Eu_2O_3 , pourraient être envisagés à la place de l'absorbant carbure. L'étude expérimentale a démontré la très bonne miscibilité de ces oxydes avec l' UO_2 , du fait de la formation dans les deux cas d'une solution solide. Le caractère absorbant étant primordial pour la mitigation près du cœur du réacteur, Eu_2O_3 serait à privilégier par rapport à HfO_2 malgré sa moins bonne stabilité physicochimique. Il en faudrait seulement $0,5\text{ m}^3$ (4t) contre les $3,4\text{ m}^3$

(8,1t) nécessaires du B_4C enrichi à 90% en ^{10}B . Par analogie de l'oxyde d'euprasiu avec les oxydes de dysprosium et de gadolinium, on estime que ces derniers présenteraient également une bonne miscibilité avec le combustible oxyde.

Concernant l'étude expérimentale d'interaction entre le dioxyde d'uranium et les matériaux présélectionnés pour le récupérateur $Al_2O_3 - HfO_2$ et $Al_2O_3 - Eu_2O_3$, les résultats des essais ont permis de conforter le choix théorique des matériaux à base d'alumine Al_2O_3 pour le récupérateur de corium. En effet les matériaux sélectionnés se mélangent bien avec l' UO_2 sans former des lacunes de miscibilité. Ils forment de plus, comme souhaité, avec l' UO_2 des eutectiques à des températures inférieures à $2000^\circ C$ (mais supérieures à la température d'ébullition de sodium).

Le point eutectique ternaire a été déterminé pour le système $UO_2 - Al_2O_3 - HfO_2$. Connaître cet eutectique ternaire donne des indications sur le chemin de solidification que suivrait le mélange matière fissile – sacrificiel dans le récupérateur. Le système ternaire avec Eu_2O_3 est plus complexe que celui avec HfO_2 car le binaire $Al_2O_3 - Eu_2O_3$ présente plusieurs eutectiques. Dans le diagramme ternaire il existe donc plusieurs eutectiques ternaires et par conséquent plusieurs chemins de solidification possibles. La priorité sera donc donnée au système $Al_2O_3 - HfO_2$.

7.2.2. Perspectives

Le travail présenté dans ce mémoire a permis de progresser dans le choix des matériaux sacrificiels pour la mitigation de l'accident hypothétique de fusion du cœur du réacteur RNR-Na de génération IV. Ce paragraphe propose un certain nombre de perspectives afin de pousser cette étude encore plus loin, dans l'optique d'un futur réacteur RNR-Na sûr et robuste.

Les calculs GEMINI2 + Nuclea_08 ont montré une bonne fiabilité pour le système $UO_2 - B_4C$ – acier inoxydable mais les systèmes avec les oxydes réfractaires n'ont pas pu être bien modélisés. Les bases de données thermodynamiques peuvent être complétées à ce jour par des points expérimentaux caractéristiques dans les systèmes ternaires $UO_2 - Al_2O_3 - HfO_2$ et $UO_2 - Al_2O_3 - Eu_2O_3$ à haute température. Il devient aujourd'hui nécessaire de mettre en place une base de données complète, adaptée aux réacteurs RNR-Na. Ainsi, les éléments sodium et plutonium devraient également figurer dans cette base. Tel est l'objectif de la FUELBASE développée par le CEA – DPC.

Le travail expérimental pourrait être également complété. En effet, les points reportés sur les différents diagrammes de phases n'ont été déterminés qu'à partir d'une ou de deux expériences, ce qui n'est pas suffisant. Le système ternaire $UO_2 - HfO_2 - Al_2O_3$ mérite une étude expérimentale plus poussée. La composition de l'eutectique ternaire doit être confirmée et d'autres points du diagramme de phases doivent être déterminés. Il serait également intéressant d'étudier le système binaire $UO_2 - HfO_2$ pour avoir plus d'informations sur la solution solide $(U_{1-x}Hf_x)O_2$ formée, même si l'extrapolation des connaissances sur ZrO_2 utilisé dans les réacteurs de génération II et III est possible pour HfO_2 .

La meilleure connaissance de cette solution solide permettrait de plus d'envisager le hafnium sous forme métallique en tant que matériau absorbant. En effet, si le hafnium est mélangé au corium (constitué essentiellement de fer et d' UO_2), on peut

imaginer la formation de la solution solide $(U_{1-x}Hf_x)O_2$ et la phase métallique contenant une partie d'uranium.

L'étude expérimentale de compatibilité du sacrificiel $HfO_2 - Al_2O_3$ avec le sodium est également à envisager. En effet, on a vu que la formation de l'alumine beta au contact avec le sodium est possible (mais non démontrée dans la configuration du réacteur avec quelques ppm d'oxygène dissous). Il se peut cependant que la présence d' HfO_2 au sein de l'alumine alpha stabilise cette dernière et que par conséquence la formation de l'alumine beta soit définitivement à exclure.

Concernant l'étude du système $UO_2 - B_4C$, des expériences au-delà de $2400^\circ C$ restent à faire afin de confirmer définitivement la formation de deux liquides non miscibles, un oxyde et un borure. Pour cela, le système de chauffage associé à l'utilisation de creusets adaptés doit être revisité. Les méthodes d'analyse des échantillons contenant les éléments B, C, O et U sont également à parfaire. L'existence des deux phases immiscibles pourrait par exemple être mise en évidence par la microdiffraction des rayons X.

L'instrumentation utilisée au cours des essais pourrait également être améliorée. La mesure de la température de la charge a beaucoup été perturbée par l'émission gazeuse importante. Un thermocouple résistant aux mélanges étudiés pourrait être une solution à ce problème. Quant au suivi de la composition de la phase gazeuse, on a vu que la détection des gaz à base de bore était très difficile du fait d'une production trop importante des oxydes de carbone. Pour s'affranchir de ce problème, les prochains essais dans le système B – C – O – U devront être réalisés dans des domaines de composition où les oxydes de carbones ne constituent pas les espèces prépondérantes de la phase gazeuse. Ces domaines de composition seront calculés de façon prédictive grâce à l'utilisation de la FUELBASE. Cependant, ces essais sont limités à $2000^\circ C$. Un suivi de la composition gazeuse à encore plus haute température serait souhaitable.

Une fois l'étude du système $UO_2 - B_4C$ achevée, il conviendra de s'intéresser au système $UO_2 - B_4C - \text{Acier inoxydable}$, afin de simuler le comportement du corium avec tous ses constituants.

En ce qui concerne l'étude thermique du corium associé au matériau sacrificiel, celle-ci est importante pour le dimensionnement du récupérateur de corium. Une première étude utilisant un modèle 1D a été réalisée dans ce mémoire. Cependant cette dernière est à compléter en considérant le système global incluant la couche d'acier liquide entre le corium mélangé au sacrificiel et le sodium. Ce n'est qu'avec cette configuration qu'il sera a priori possible de justifier l'existence d'une croûte stable à la surface du bain de combustible. Cette croûte est nécessaire pour que la température du bain de combustible se trouve abaissée lors de la dilution avec l'alumine et pour que les flux de chaleur permettant d'évacuer la puissance résiduelle satisfassent les critères de conception du récupérateur.

Le modèle utilisé décrit seulement le régime permanent, c'est-à-dire lorsque un bain uniforme est formé. Or un tel régime permanent peut mettre du temps à s'établir. Ainsi, il serait intéressant d'investiguer également la phase transitoire qui précède le régime permanent, même si les flux devraient être plus faibles durant ce transitoire car une partie importante de la chaleur sera consommée pour fondre le sacrificiel.

A plus long terme, une fois la géométrie du récupérateur définie et le sacrificiel choisi, la réalisation d'expériences de thermohydraulique sera une étape clé de la validation d'un concept de récupérateur.

Dans l'ensemble, cette étude sur les matériaux absorbants et diluants mérite d'être prise en compte lors de la conception des systèmes de mitigation pour le projet du prototype industriel du RNR-Na de génération IV, ASTRID. Pour cela, l'étude technologique de conception des systèmes d'arrêt complémentaires fusibles contenant le matériau absorbant et du récupérateur de corium avec le matériau diluant (avec un éventuel ajout d'absorbant) est nécessaire. Ce sera une des nombreuses tâches du projet ASTRID dans les années à venir.

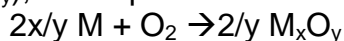
Références bibliographiques du Chapitre 7

- [7.1] P. Hofmann, M.E. Markiewicz, J.L. Spino, Reaction behaviour of B₄C absorber material with stainless steel and zircaloy in severe light water reactor accident, Nuclear Technology, Vol. 90, May 1990, p.226-244
- [7.2] S. Sao Joao, C. Duriez, C. Dominguez, D. Jacquemain, Light elements microanalysis of steel/B₄C melts for nuclear power plants accident studies, Microchim Acta (2007)
- [7.3] V. Simova, P. Bezdieka, J. Hradilova, D. Hradil, T. Grygar, X-ray powder microdiffraction for routine analysis of paintings, Powder Diffraction 20 (3), 2005.
- [7.4] V.D. Risovany, A.V. Zakharov, E.P. Klochkov, T.M. Guseva, V.B. Ponomarenko, V.M. Chernyshov, Production of gamma-sources, based on europium oxide in fast reactors, Proceedings of the IAEA Technical meeting, Obninks, Russia, 3-7 July 1995, IAEA-TECDOC-884
- [7.5] L. N. Grossman, J. E. Lewis, D. M. Rooney, The system UO₂-Eu₂O₃ at high temperatures, J. Nucl. Mater., 21 [3] 302-309 (1967)
- [7.6] M. Yashima, T. Koura, Y. Du, M. Yoshimura, Thermodynamic assessment of the zirconia-urania system, J. Am. Ceram. Soc., 79 [2] 521-524 (1996)
- [7.7] M. Foex, J.P. Traverse, Etude du polymorphisme des sesquioxydes de terres rares à haute temperature, Bult. Soc. Franç. Miner. Crist. (1960) LXXXIX, 184-205.
- [7.8] J.K. Fink, J.J. Heiberger, R. Kumar, R.A. Blomquist, Interactions of refractories and reactor materials with sodium, Nuclear Technology, vol. 35, 656 - 662, oct 1977
- [7.9] S. M. Lang, F. P. Knudsen, C. L. Fillmore, R. S. Roth, Natl. Bur. Stand. Circ. (U.S.), No. 568, 1-32 (1956)
- [7.10] P. Wu, A.D. Pelton, Coupled thermodynamic-phase diagram assessment of the rare earth oxide - aluminium oxide binary systems, Journal of Alloys and Compounds, 179 (1992) 259-287
- [7.11] M. Mizuno, T. Yamada, T. Noguchi, Phase diagrams of the systems Al₂O₃-Eu₂O₃ and Al₂O₃-Gd₂O₃ at high temperatures, Yogyo Kyokaishi (J. Ceram. Soc. Jpn.), 85 (1977) 543-548
- [7.12] N.I. Timofeeva, E.N. Timofeeva, L.N. Drozdova, O.A. Mordovin, Investigation of the interaction of aluminium oxide with europium oxide, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 5 (1969) 1742-1744
- [7.13] L. M. Lopato, A. V. Shevchenko, and G. I. Gerasimyuk, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 12 [9] 1623-1626 (1976); Inorg. Mater. (Engl. Transl.), 12 [9] 1331-1334 (1976)

ANNEXES

Annexe A1 : Construction du diagramme d'Ellingham

Le diagramme d'Ellingham regroupe les courbes relatives aux différents couples métal /oxyde de métal (M/M_xO_y), correspondant à la réaction suivante :



L'enthalpie libre de formation de l'oxyde correspondante est donnée par :

$$\Delta G_f = \Delta G^\circ_f + RT \ln K \text{ avec } K = 1/P(O_2)$$

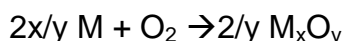
A l'équilibre :

$$\Delta G_f = 0 \text{ et donc } \Delta G^\circ_f = - RT \ln K = RT \ln P(O_2)$$

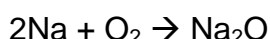
Ainsi, les courbes d'Ellingham représentent ΔG°_f en fonction de la température.

Le critère de stabilité d'un oxyde dans le sodium est le suivant : Il faut que l'enthalpie libre de formation de l'oxyde M_xO_y soit inférieure à l'enthalpie libre de formation de l'oxyde de sodium le plus stable, à savoir Na_2O .

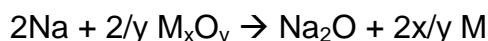
En effet, l'enthalpie de formation de l'oxyde M_xO_y , $\Delta G^\circ_f(M_xO_y)$ correspond à la réaction suivante :



L'enthalpie de formation de l'oxyde Na_2O , $\Delta G^\circ_f(Na_2O)$ correspond à :



Na peut réduire l'oxyde M_xO_y suivant la réaction r :



Cette réaction ne va pas avoir lieu si $\Delta G^\circ_f(r) = \Delta G^\circ_f(Na_2O) - \Delta G^\circ_f(M_xO_y) > 0$, soit $\Delta G^\circ_f(Na_2O) > \Delta G^\circ_f(M_xO_y)$ (= critère de stabilité).

En pratique, comme on peut le voir sur la *Figure A1-1*, si la courbe du couple M/M_xO_y se trouve en dessous de la courbe correspondant au couple Na/Na_2O , l'oxyde n'est pas réduit par Na. M_xO_y et Na sont donc compatibles.

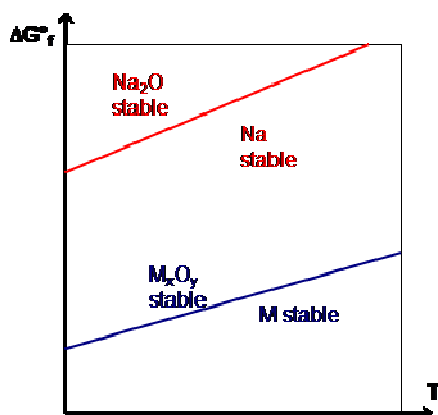
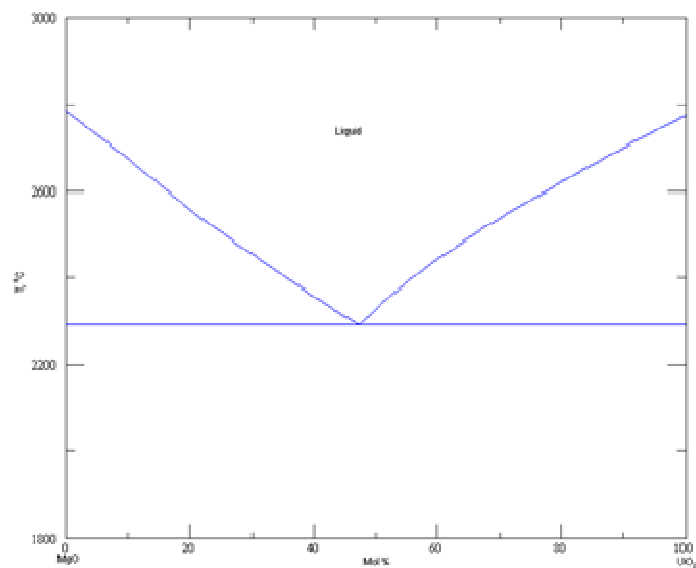
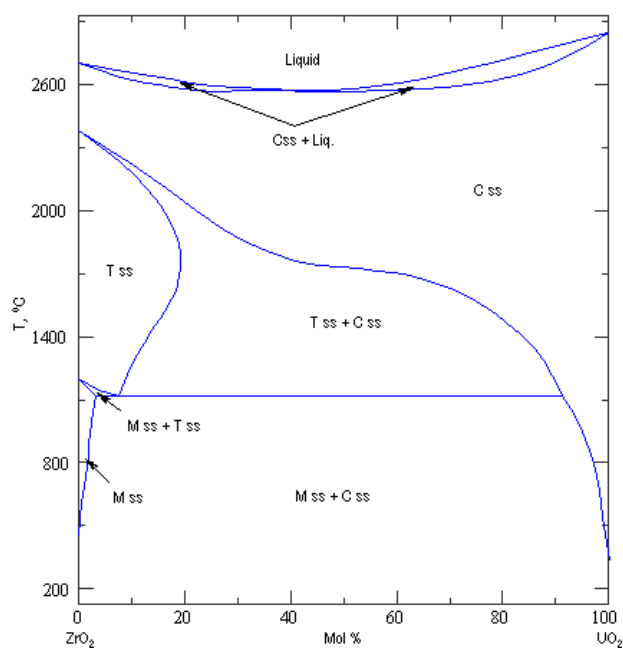


Figure A1-1 : Diagramme d'Ellingham schématisant la compatibilité sodium – oxyde

Annexe A2 : Diagrammes de phases $\text{UO}_2 - \text{M}_x\text{O}_y$ Figure A2-1 : Diagramme de phase $\text{UO}_2 - \text{MgO}$ [3.12]Figure A2-2 : Diagramme de phase $\text{UO}_2 - \text{ZrO}_2$ [3.13]

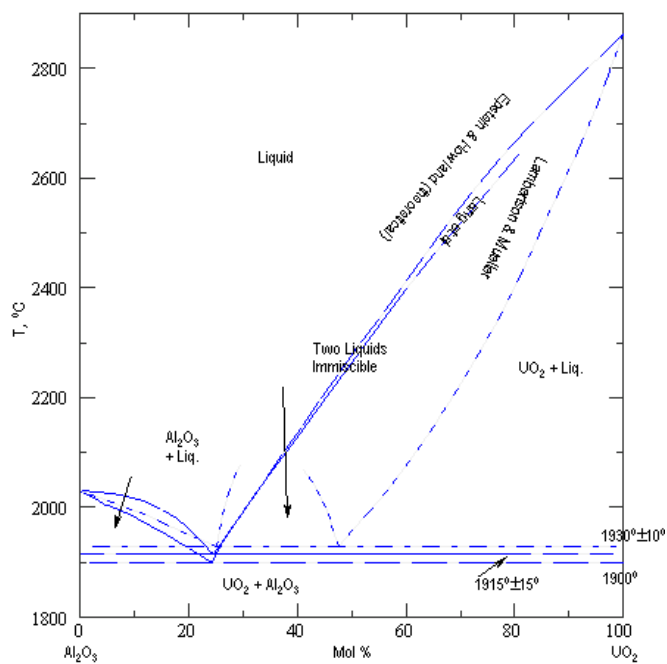


Figure A2-3 : Diagramme de phase UO_2 – Al_2O_3 [3.14]

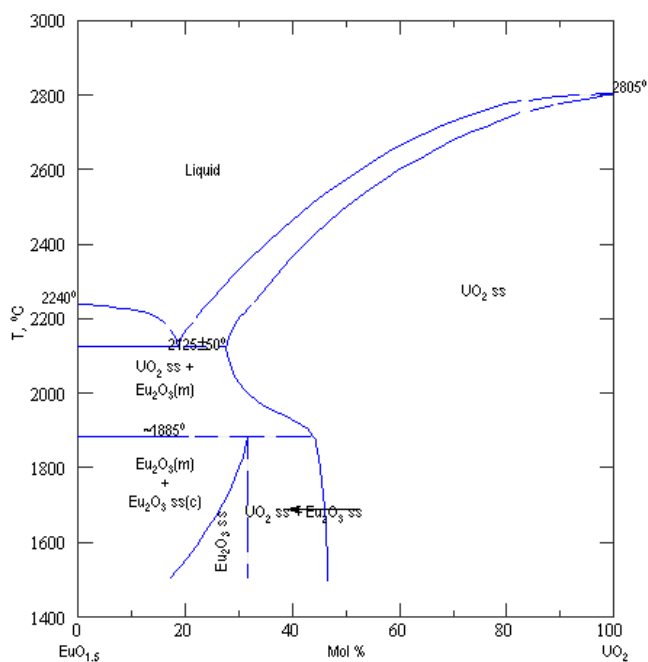


Figure A2-4 : Diagramme de phase UO_2 – Eu_2O_3 [3.15]

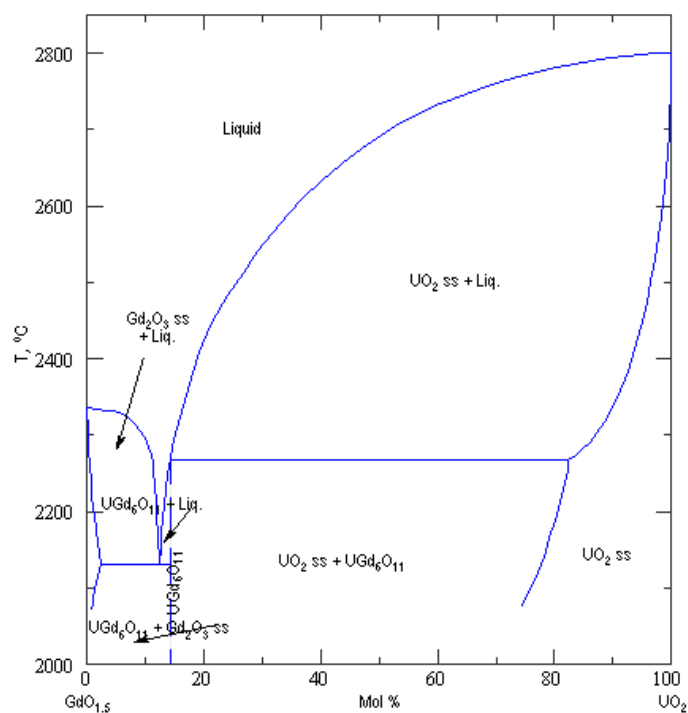


Figure A2-5 : Diagramme de phase UO_2 – Gd_2O_3 [3.16]

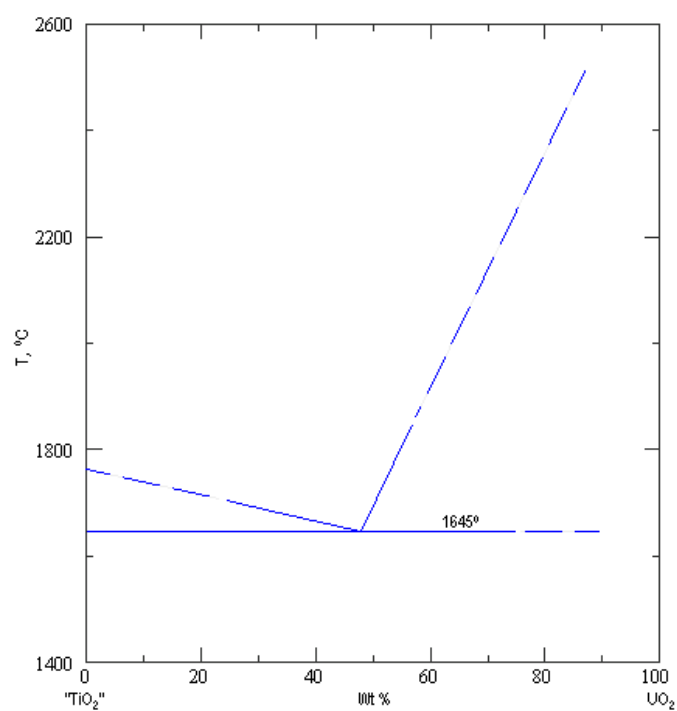


Figure A2-6 : Diagramme de phase UO_2 – TiO_2 [3.17]

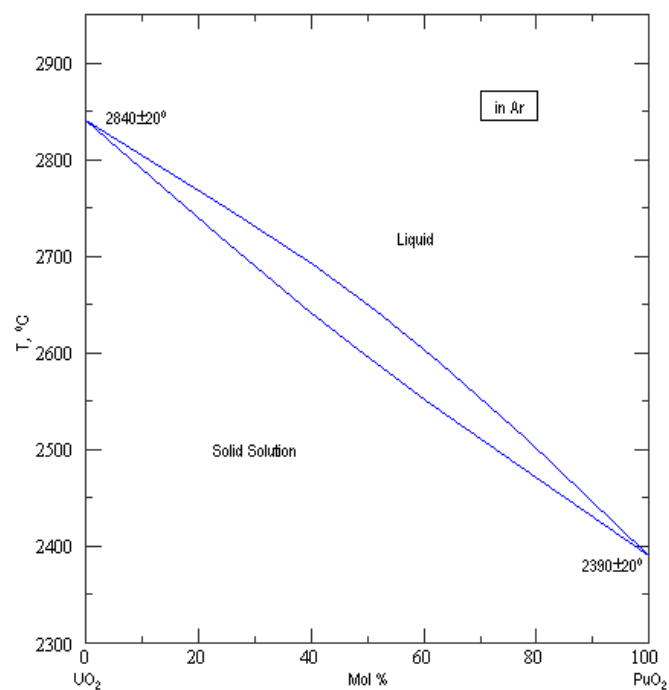


Figure A2-7 : Diagramme de phase UO_2 – PuO_2 [3.18]

Annexe A3 : Loi des mélanges Al_2O_3 – Oxyde absorbant

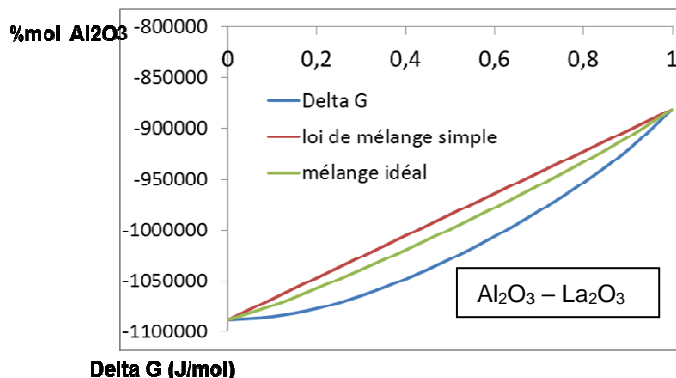
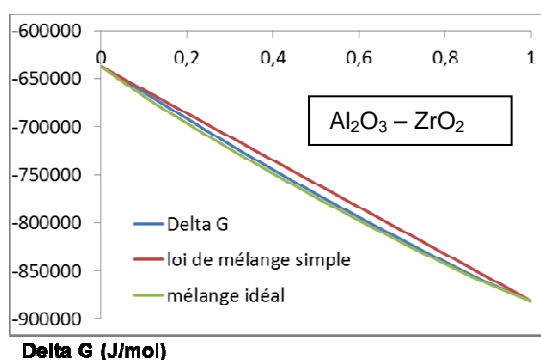
Les lois des mélanges suivantes ont été considérées dans la détermination de certaines des propriétés des mélanges Al_2O_3 – oxyde absorbant :

- $\rho = M/V_m$ avec $V_m = xV_{m,\text{Al}_2\text{O}_3} + (1-x)V_{m,\text{M}_x\text{O}_y}$ et $M = xM_{\text{Al}_2\text{O}_3} + (1-x)M_{\text{M}_x\text{O}_y}$
- C_p massique = C_p molaire/ M avec C_p molaire = $x C_{p,\text{Al}_2\text{O}_3} + (1-x) C_{p,\text{M}_x\text{O}_y}$
- ΔH_{fusion} massique = ΔH_{fusion} molaire/ M avec ΔH_{fusion} molaire = $x \Delta H_{\text{fusion}, \text{Al}_2\text{O}_3} + (1-x) \Delta H_{\text{fusion}, \text{M}_x\text{O}_y}$

Pour le calcul de toutes les masses volumiques, de toutes les chaleurs spécifiques volumiques, et de l'enthalpie de fusion volumique du composite contenant la hafnie, les propriétés des oxydes Al_2O_3 et M_xO_y issues du *Tableau 3-2* ont été utilisées. Pour le calcul des enthalpies de fusion des composites contenant les terres rares, les propriétés d' Al_2O_3 (*Tableau 3-2*) et de GdAlO_3 , EuAlO_3 et $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ déterminées par P. Wu et al. [3.29] ont été utilisées.

Dans ces calculs, les mélanges ont été considérés comme idéaux. Or comme on peut le voir sur les Figures suivantes, où les lois de mélanges sont étudiées à travers les courbes $\Delta G = f(\% \text{mol Al}_2\text{O}_3)$ avec HfO_2 remplacé mol à mol par ZrO_2 et La_2O_3 considéré comme représentant des oxydes des terres rares, seul le mélange Al_2O_3 – HfO_2 peut être considéré comme idéal. En effet, la courbe $\Delta G = f(\% \text{mol Al}_2\text{O}_3)$ du mélange Al_2O_3 – ZrO_2 réel est quasiment confondue avec la courbe relative à ce même mélange idéal. Ceci n'est pas le cas pour les mélanges mettant en jeu les oxydes de terres rares (ceci a été prévisible vu la complexité du diagramme de phases correspondant). Pour tracer ces différentes courbes $\Delta G = f(\% \text{mol Al}_2\text{O}_3)$, les lois suivantes ont été utilisées :

- Delta G (J/mol) : calculé par GEMINI2 + NUCLEA_08
- Loi de mélanges simple : $\Delta G = x \Delta G(\text{Al}_2\text{O}_3) + (1-x) \Delta G(\text{M}_x\text{O}_y)$
- Mélange idéal : $\Delta G = x \Delta G(\text{Al}_2\text{O}_3) + (1-x) \Delta G(\text{M}_x\text{O}_y) + RT(x \ln x + (1-x) \ln(1-x))$



Annexe A4 : Diagrammes des phases pertinents figurant dans la base de données Nuclea_08

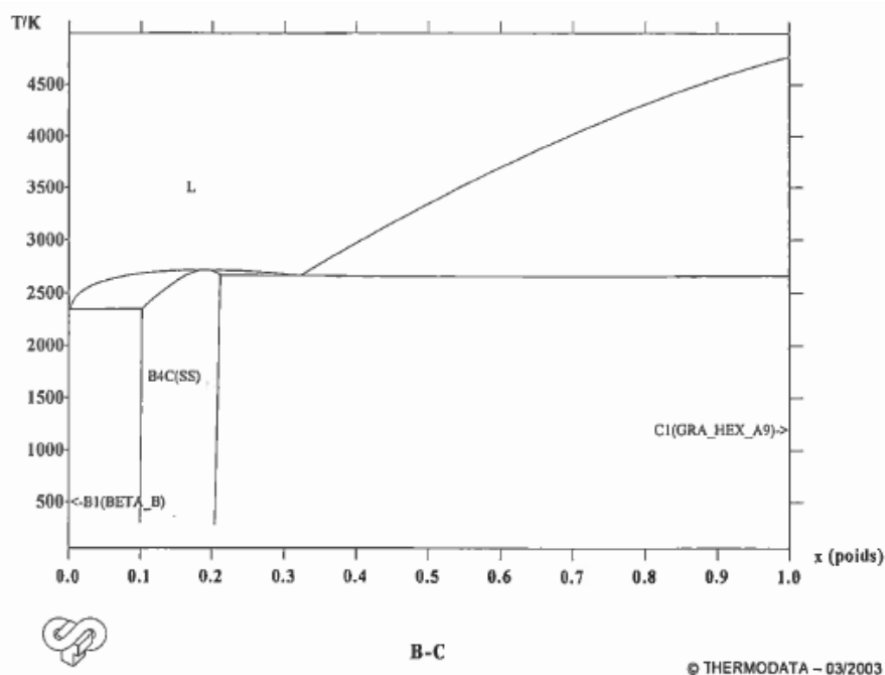


Figure A4-1 : Diagramme de phases B-C contenu dans la base de données Nuclea – Critère de qualité = parfait

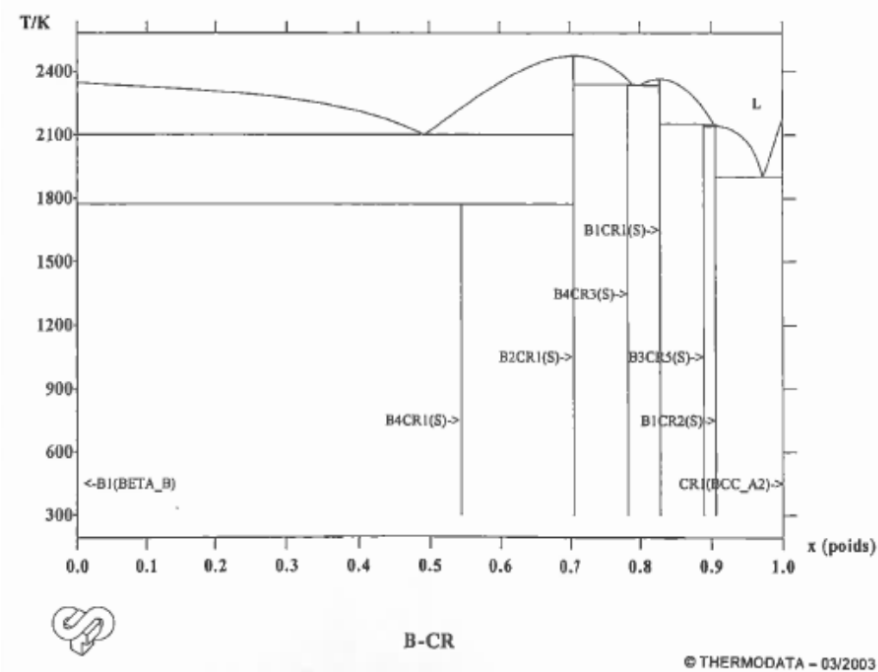


Figure A4-2 : Diagramme de phases B-Cr contenu dans la base de données Nuclea – Critère de qualité = parfait

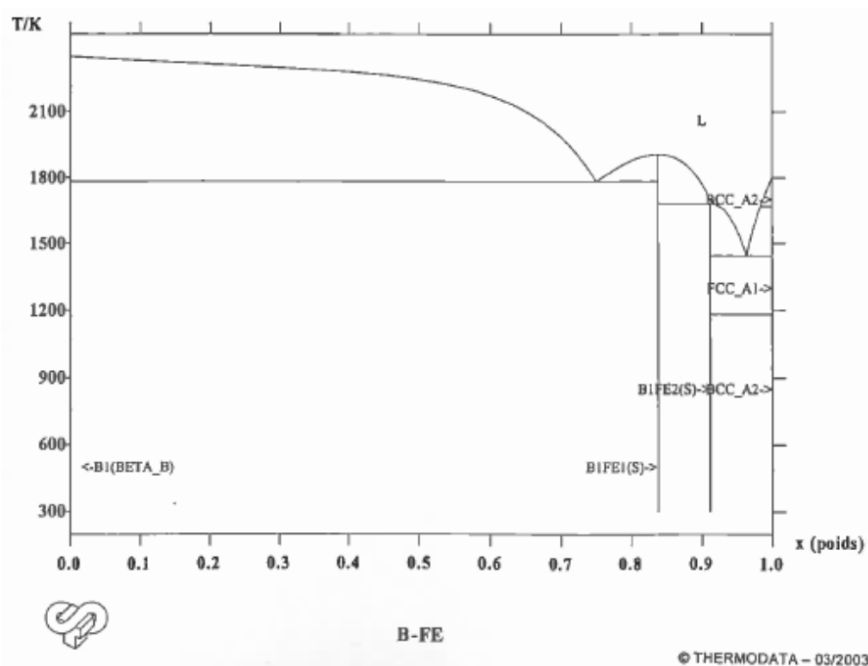


Figure A4-3 : Diagramme de phases B-Fe contenu dans la base de données Nuclea – Critère de qualité = acceptable

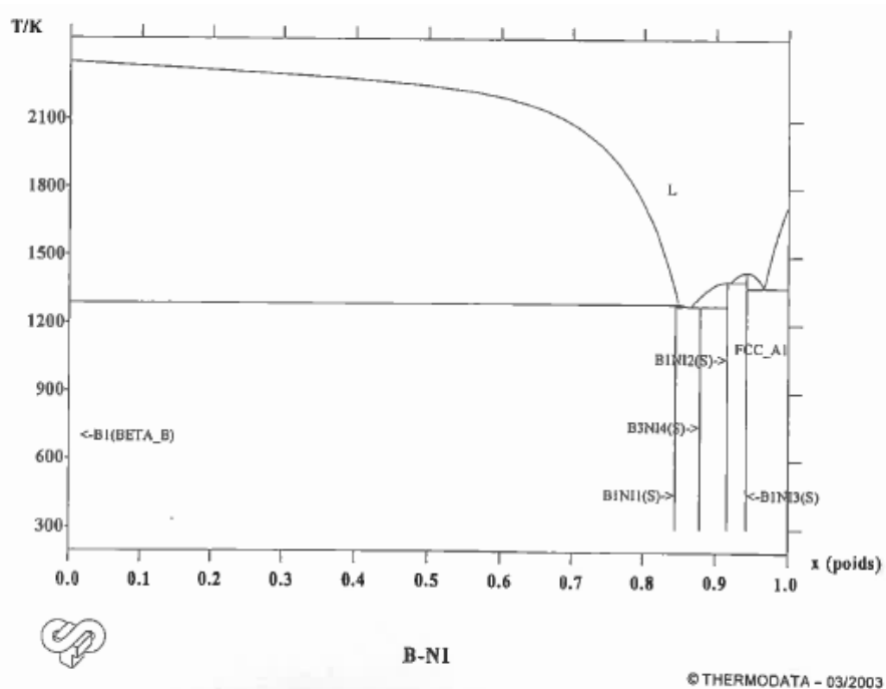


Figure A4-4 : Diagramme de phases B-Ni contenu dans la base de données Nuclea – Critère de qualité = acceptable

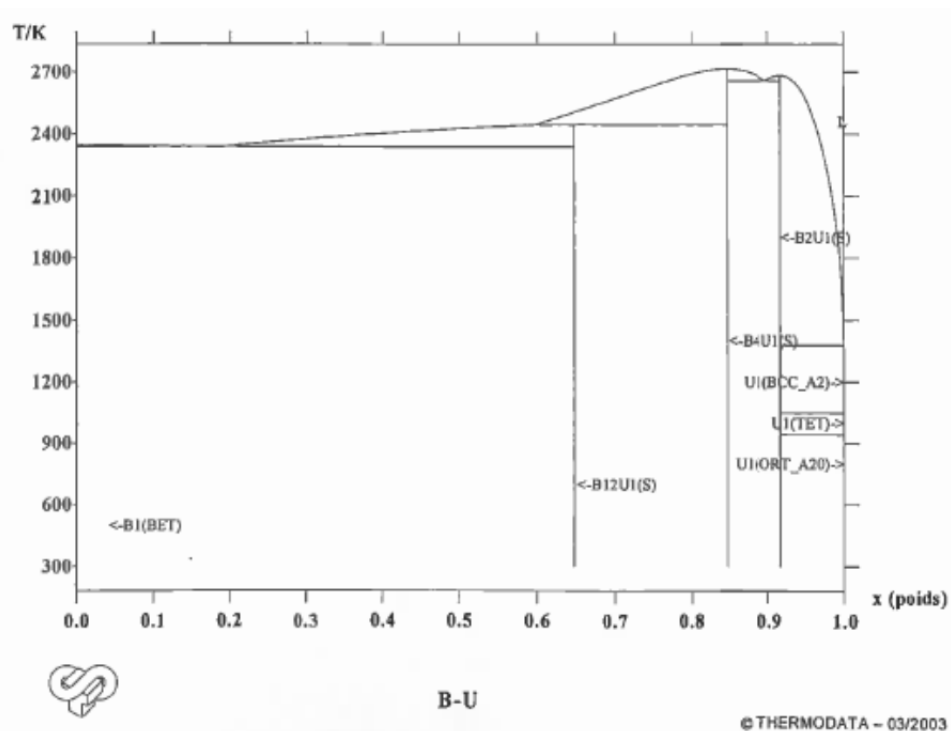


Figure A4-5 : Diagramme de phases B-U contenu dans la base de données Nuclea – Critère de qualité = parfait

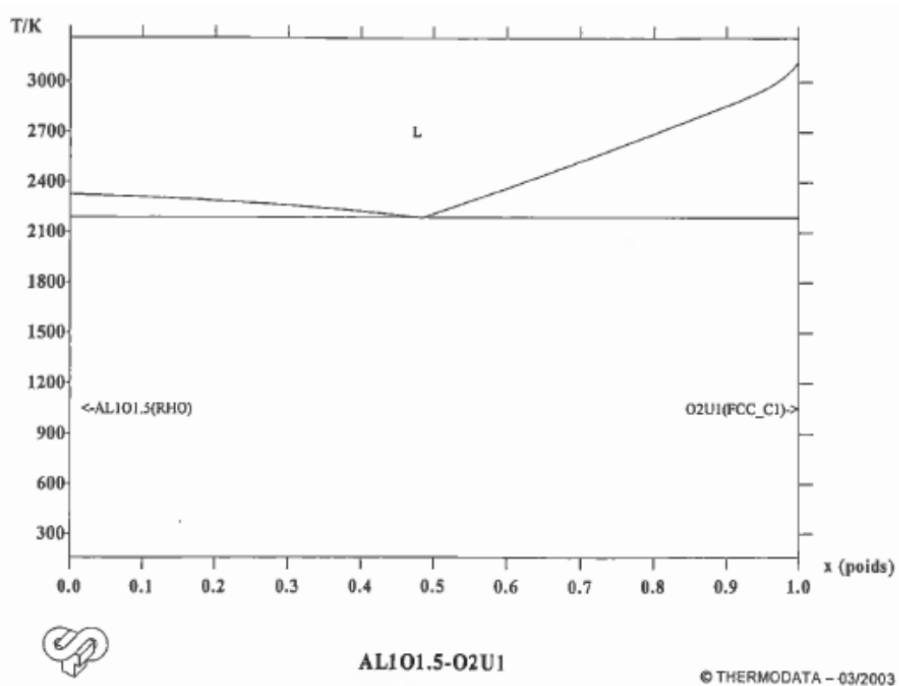


Figure A4-6 : Diagramme de phases Al_2O_3 – UO_2 contenu dans la base de données Nuclea – Critère de qualité = acceptable

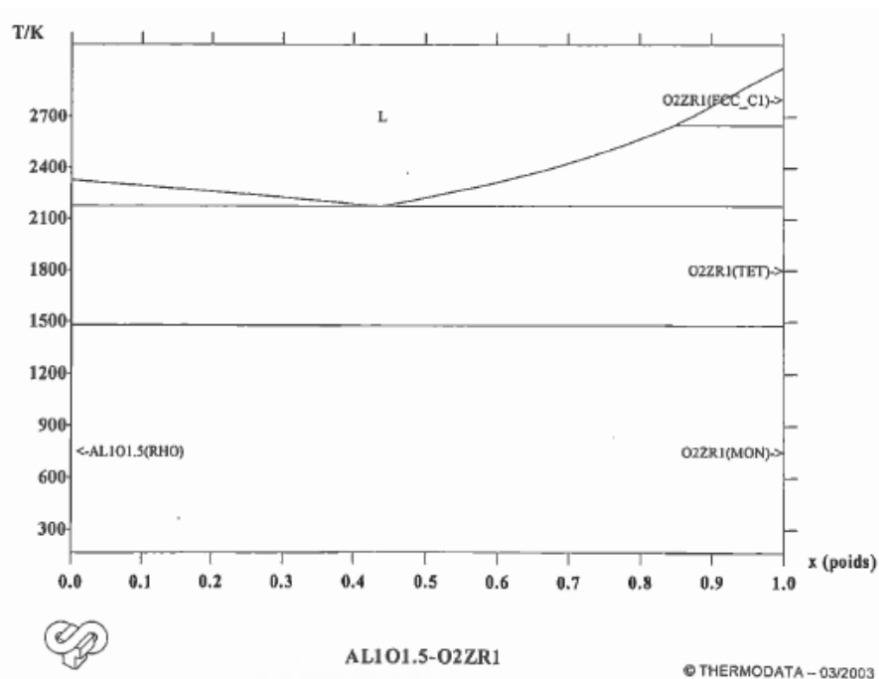


Figure A4-7 : Diagramme de phases $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ contenu dans la base de données Nuclea – Critère de qualité = acceptable

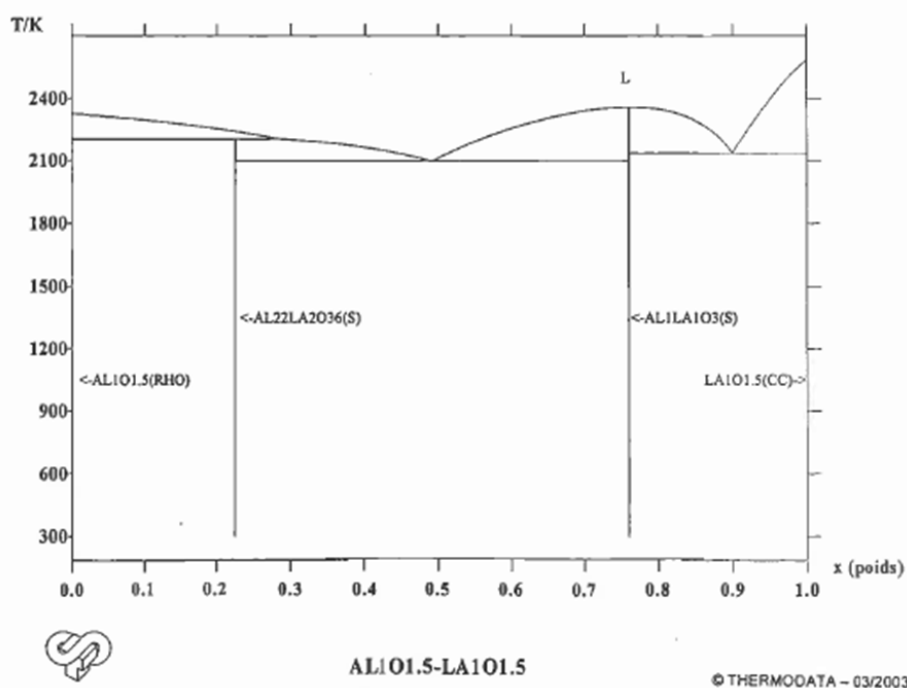


Figure A4-8 : Diagramme de phases $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ contenu dans la base de données Nuclea – Critère de qualité = parfait

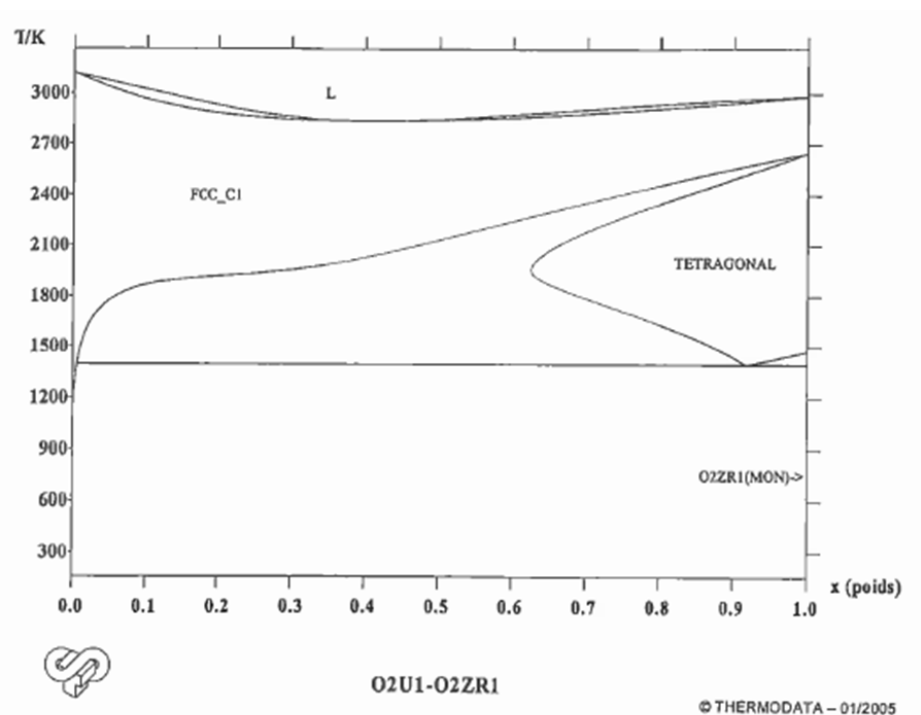


Figure A4-9 : Diagramme de phases $\text{ZrO}_2 - \text{UO}_2$ contenu dans la base de données Nuclea – Critère de qualité = acceptable

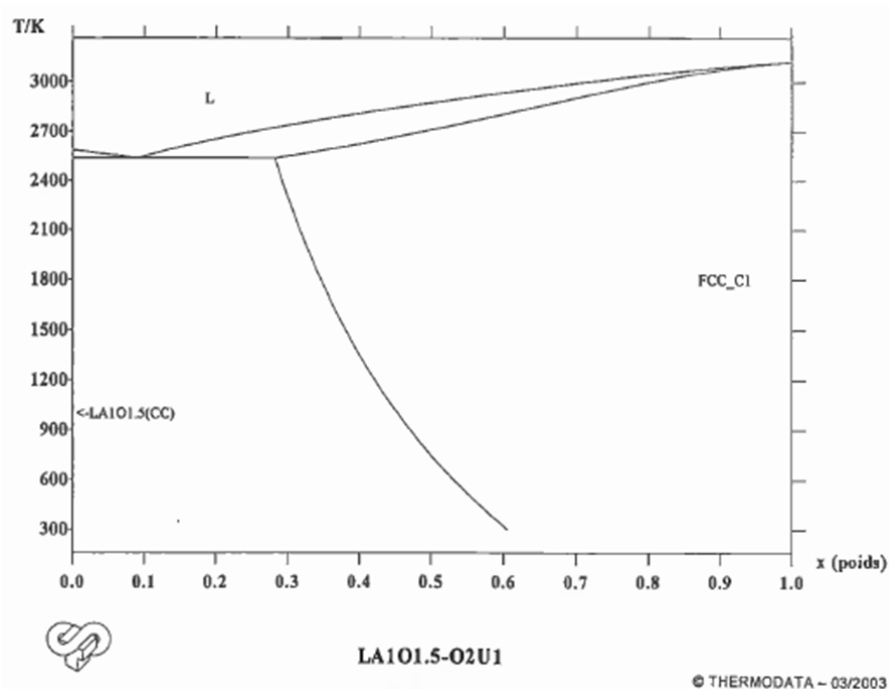


Figure A4-10 : Diagramme de phases $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{UO}_2$ contenu dans la base de données Nuclea – Critère de qualité = acceptable

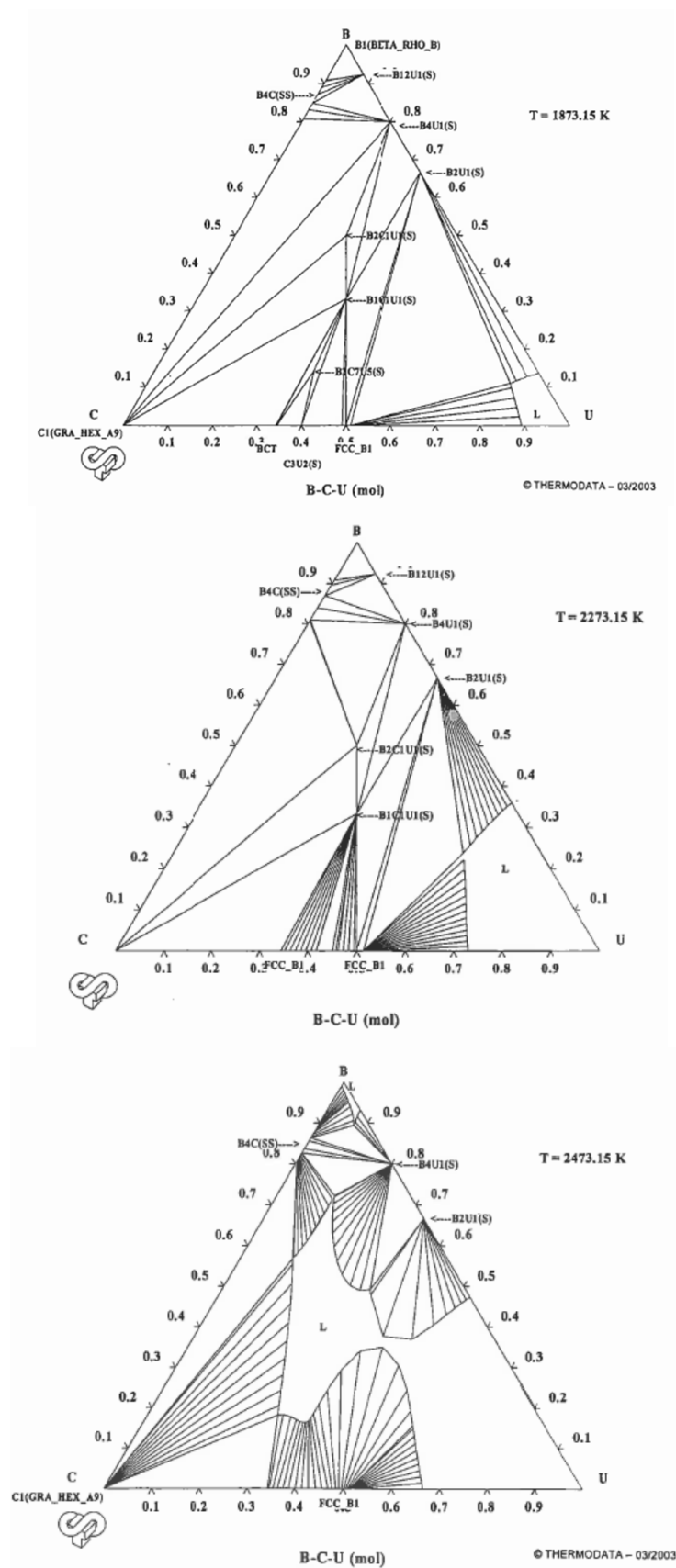


Figure A4-11 : Diagramme de phases B-C-U contenu dans la base de données Nuclea – Critère de qualité = parfait

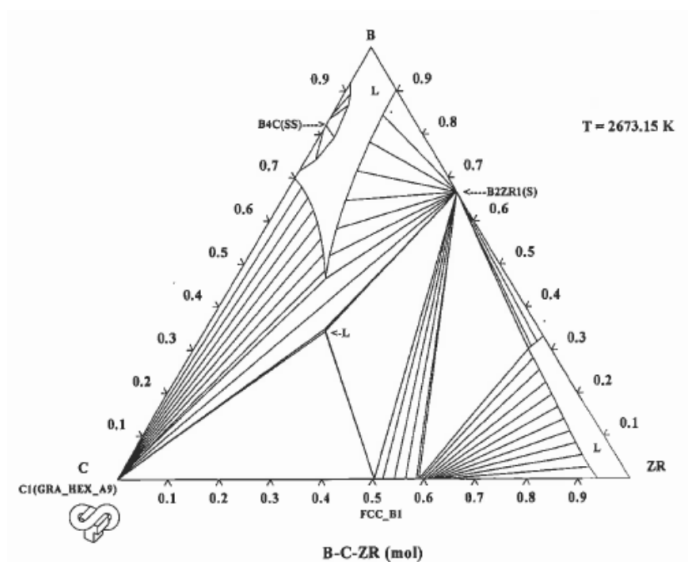


Figure A4-12 : Diagramme de phases B-C-Zr contenu dans la base de données Nuclea – Critère de qualité = parfait

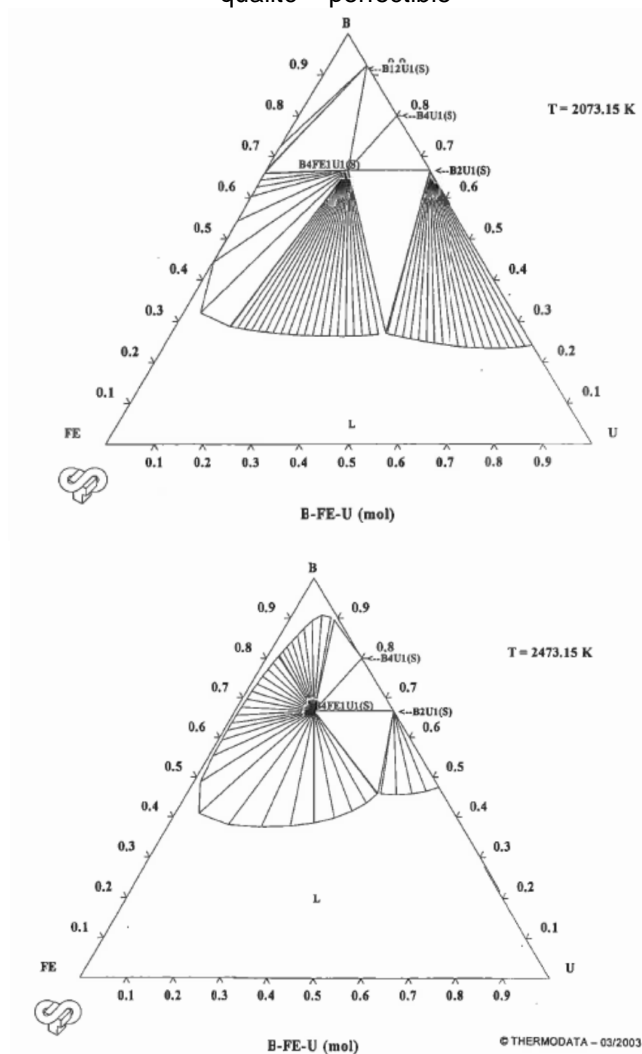


Figure A4-13 : Diagramme de phases B-Fe-U contenu dans la base de données Nuclea – Critère de qualité = parfait

Annexe A5 : Caractéristiques de différents cœurs RNR-Na [4.8]

		EFR CDF 1991		SFRv0		SFRv1		SFRv2b	
CORE	Fissile zone volume (m ³)	11.88		15.58		15.77		17.43	
	Blanket zone volume (m ³)	8.1		0.00		0.00		0.00	
	Fissile length (m)	1		1.0		1.0		1.0	
	Plenum height (cm)	0		30		30		0	
	Boron protections (cm)	0		0		0		0	
	Core diameter (m)	3.89		4.45		4.45		4.71	
	Core pressure drop (bar)	5		3.23		3.23		3.4	
ASSEMBLY	Number of fissile sub-assemblies	387		424		429		453	
	Number of control assemblies	33				33		34	
	External across flat (mm)	183		203.2		203.2		206.3	
	Width of across flat (mm)	4.4		3.3		3.3		4.5	
	Inter-wrappers gap (mm)	5		2.8		2.8		4.5	
	Number of pins per S/A	331		271		271		271	
PIN	Pellet pitch (mm) and hole (mm)	6.94	2	9.5	2	8.1	2	9.43	2.5
	Wire diameter (mm)	1.1		1.0		1.0		1.0	
	Clad width (mm)	0.515		0.50		0.50		0.5	
	Pin-clad space (mm)	0.110		0.115		0.115		0.15	
COMPO	Fuel volume fraction (%vol)	39.90		47.36		47.36		43.7	
	Sodium volume fraction (%vol)	35.10		27.07		27.07		27.6	
	Structure volume fraction(%vol)	25.00		18.49		18.49		20.0	
POWER&T	Thermal power (MWth)	3600		3600		3600		3600	
	Linear rating (W/cm) BOL	520						420	
	Density of thermal power (W/cm3)	303		231		231		206	
	Form factor	1.54						1.43	
DAMAGE	Fuel residence time (EFPD)	1700	5x340	2050	5x410	269	245	2050	5x410
	Max burn-up (GWj/t)	190		184				139	
	Average burn-up (Gwj/t)	128		106		106		98	
	Damage dose (dpa)	190		199		199		150	
Plutonium	Enrichment inner core (%)	18.33		13.40		13.40		14.5	
	Enrichment outer core (%)	24.16		16.70		16.70		17.0	
	Average enrichment (%)	19.21		14.72		14.72		15.7	
	Pu isotopic composition	Pu CDF ⁶		Pu2035 ⁷		Pu2035		Pu2035	
	Initial Pu mass (kg)	8778		10759		10886		12500	
BG	Breeding gain of fuel	-0.196		0.053 (average)		0.044 (average)		0.04	
	Breeding gain of breeding covers	0.218		0		0		0	
	Total breeding gain	0.022		0.053 (average)		0.044 (average)		0.04	
Void	Void effect core EOC (\$)	7.1		4.5 (EOL)		5.5		4.9	
DOPPLER	K _D ⁸ fuel. EOC (450->1500K) (\$)	-1.79		-1.4 (EOL)		-1.2		-1.3	
	K _D fuel.+covers EOC (450->1500K) (\$)	-2.17		-1.4 (EOL)		-1.2		-1.3	
β _{eff}	Delayed neutrons EOC (pcm)	362		368		368		368	

⁶ Pu CDF : 2%Pu238, 54%Pu239, 26%Pu240, 10%Pu241, 8%Pu242, 0.02%Am241.⁷ Pu 2035 : 3.571%Pu238, 47.385%Pu239, 29.659%Pu240, 8.231%Pu241, 10.376%Pu242, 0.779%Am241.⁸ With sodium plenum

$$K_D = \frac{\text{Variation of reactivity due to the Doppler effect between } T_1 \text{ and } T_2}{\ln(T_2/T_1)}$$

Annexe A6: Détermination de l'influence de la pression sur les résultats des calculs GEMINI2 sur l'interaction $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C}$

L'intérêt de cette annexe est de connaître l'influence de la pression sur la formation des différentes phases à une température donnée.

Dans le récupérateur de corium placé en fond de cuve du réacteur, la pression est probablement de quelques bars. Or, la pression maximale qui peut être atteinte dans l'installation VITI du laboratoire LMA est seulement de 2 bars. Ainsi, pour pouvoir faire les calculs GEMINI2 et l'expérience d'interaction $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C}$ dans VITI, il faudrait que la pression n'ait pas d'influence sur l'équilibre du système afin de rester représentatif des conditions réelles qui règnent dans le récupérateur de corium.

Plusieurs calculs GEMINI2 ont été effectués (pour T allant de 1000°C à 2600°C) en faisant varier la pression de 1 à 6 bars d'un calcul à l'autre. Pour chaque pression, l'équilibre du système a été recalculé de manière indépendante à partir des conditions initiales car le système est considéré isobare. Les quantités initiales d' UO_2 et de B_{11}C_3 ont été fixées de façon quasi arbitraire à 20 % massiques de B_{11}C_3 et 80% massiques d' UO_2 .

Les *Figures A5-1 à A5-6* représentent l'évolution du système (20%wt $\text{B}_{11}\text{C}_3 - 80\text{wt}\text{UO}_2$) en termes de fractions massiques des produits formés, à une pression donnée, en fonction de la température.

D'après ces courbes, l'interaction 20%wt $\text{B}_{11}\text{C}_3 - 80\text{wt}\text{UO}_2$ peut être résumée de la manière suivante:

- Les composés $\text{B}_4\text{C} + \text{UO}_2$ n'interagissent pas jusqu'à près de 1800°C.
- A partir de 1800°C, le composé majoritaire B_4U se forme pour les pressions allant de 1 à 4 bars, souvent précédé par le composé UB_2C . La formation du B_4U s'accompagne par une émission gazeuse, le gaz étant composé de monoxyde de carbone CO, avec un peu de B_2O_2 et BO gazeux. Pour les pressions de 5 et 6 bars, le B_4U solide ne se forme pas. On a directement la formation de deux liquides non miscibles: un très riche en bore (liquide métallique) et un correspondant à de l'oxyde fondu.
- Vers 2200°C, le B_4U liquide se forme quelque soit la pression.
- A 2600°C, le système devient stable et identique pour toutes les pressions considérées: il est composé d'environ 80 %wt de B_4U liquide et 20%wt de gaz.

Cette étude permet de conclure que l'influence de la pression du milieu sur les phases formées à l'équilibre peut être négligée. En effet, le système $\text{B}_4\text{C} + \text{UO}_2$ commence à interagir à la même température et après l'interaction on arrive à un système stable, de composition quasi-identique pour toutes les pressions. Seuls les produits intermédiaires formés et/ou leur proportion peuvent légèrement différer. La pression n'a pas de plus d'influence sur la volatilité du bore. En effet, à 2600°C, les gaz contenant du bore représentent toujours 30 % du volume total du gaz.

Ainsi, pour la suite des calculs, on se limitera à des calculs à 2 bar ($2 \cdot 10^5$ Pa). A cette pression, les résultats des calculs pourront être validés ultérieurement par les expériences dans l'installation VITI du laboratoire LMA.

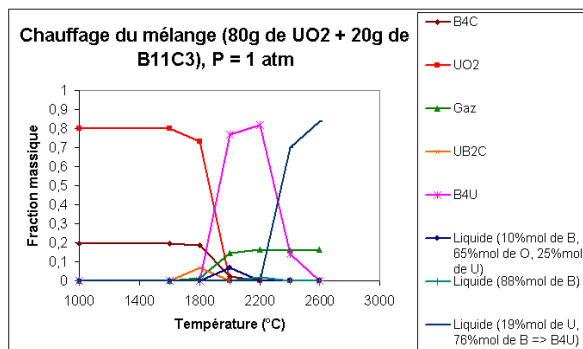


Figure A6-1: L'évolution des fractions massiques du système (20%wt $B_{11}C_3$ – 80%wt UO_2) à l'équilibre, à 1 bar, en fonction de la température du milieu

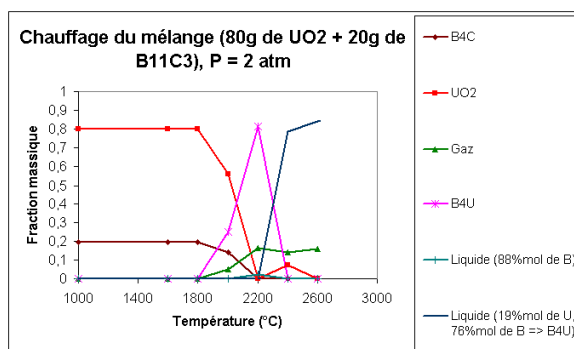


Figure A6-2: L'évolution des fractions massiques du système (20%wt $B_{11}C_3$ – 80%wt UO_2) à l'équilibre, à 2 bars, en fonction de la température du milieu

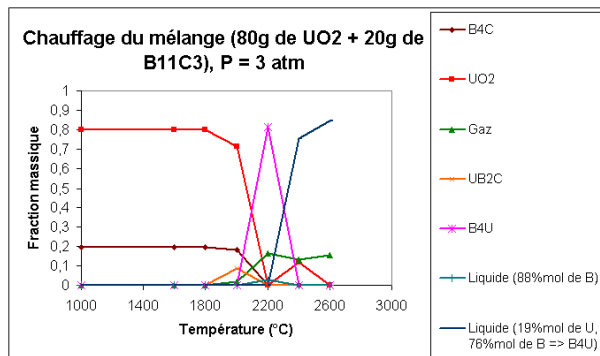


Figure A6-3: L'évolution des fractions massiques du système (20%wt $B_{11}C_3$ – 80%wt UO_2) à l'équilibre, à 3 bars, en fonction de la température du milieu

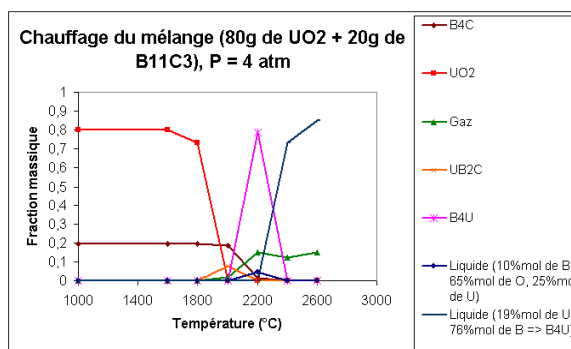


Figure A6-4: L'évolution des fractions massiques du système (20%wt $B_{11}C_3$ – 80%wt UO_2) à l'équilibre, à 4 bars, en fonction de la température du milieu

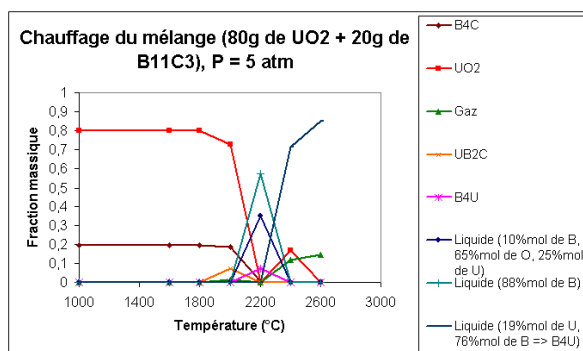


Figure A6-5: L'évolution des fractions massiques du système (20%wt $B_{11}C_3$ – 80%wt UO_2) à l'équilibre, à 5 bars, en fonction de la température du milieu

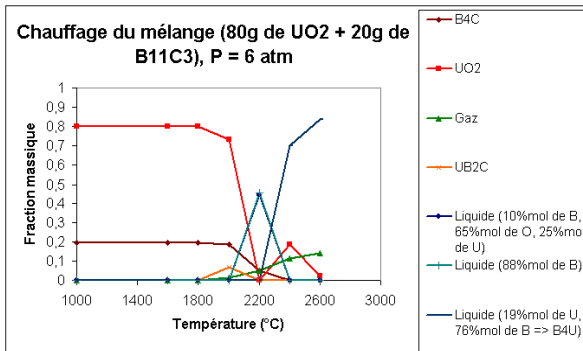
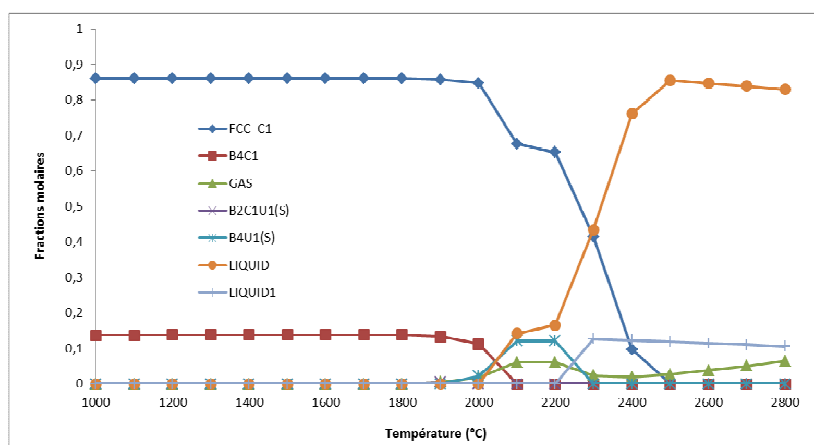


Figure A6-6: L'évolution des fractions massiques du système (20%wt $B_{11}C_3$ – 80%wt UO_2) à l'équilibre, à 6 bars, en fonction de la température du milieu

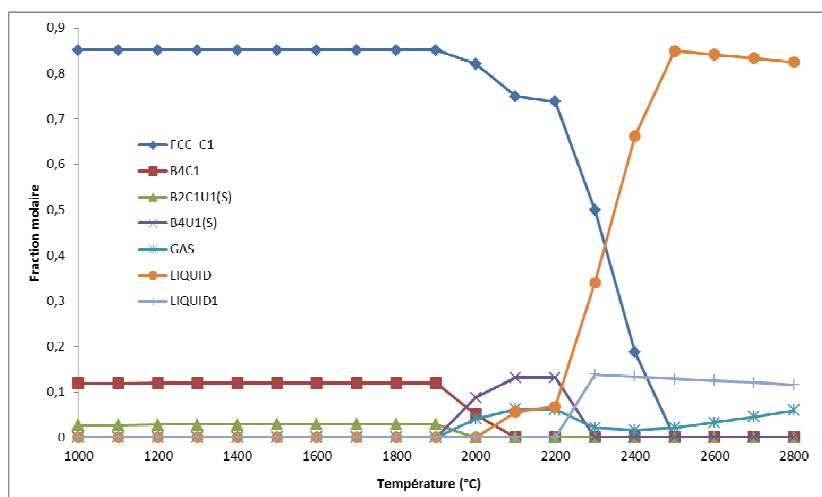
Annexe A7 : Influence de la stœchiométrie

Des calculs GEMINI2 ont été effectués dans le système de composition massique 91,5% UO_2 – 8,5% B_4C en faisant légèrement varier les teneurs en O et en C. Ainsi, les systèmes considérés ont été $\text{UO}_{2,00}$ – $\text{B}_{4,00}\text{C}$, $\text{UO}_{1,95}$ – B_4C , $\text{UO}_{2,05}$ – B_4C , UO_2 – $\text{B}_{3,95}\text{C}$ et UO_2 – $\text{B}_{5,25}\text{C}$.

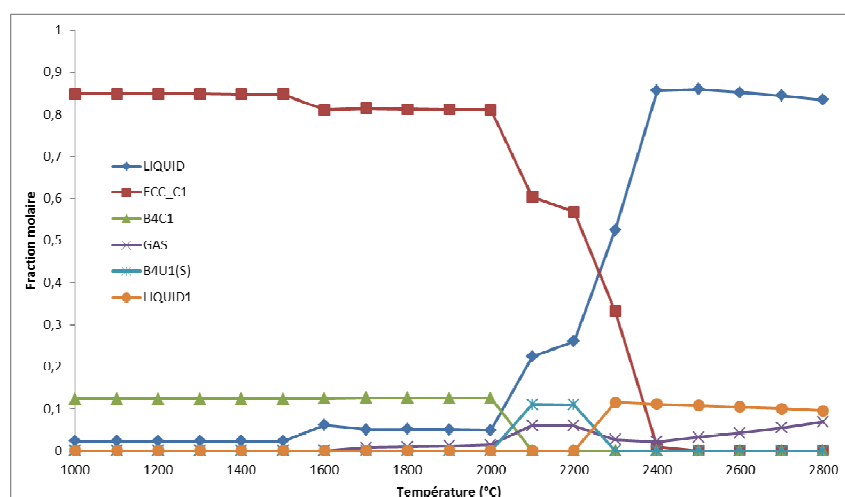
On a regardé l'effet de cette variation de la stœchiométrie sur la phase gazeuse formée et sur les températures de formation des différentes phases. La référence a été le calcul considérant le système $\text{UO}_{2,00}$ – $\text{B}_{4,00}\text{C}$ suivant :



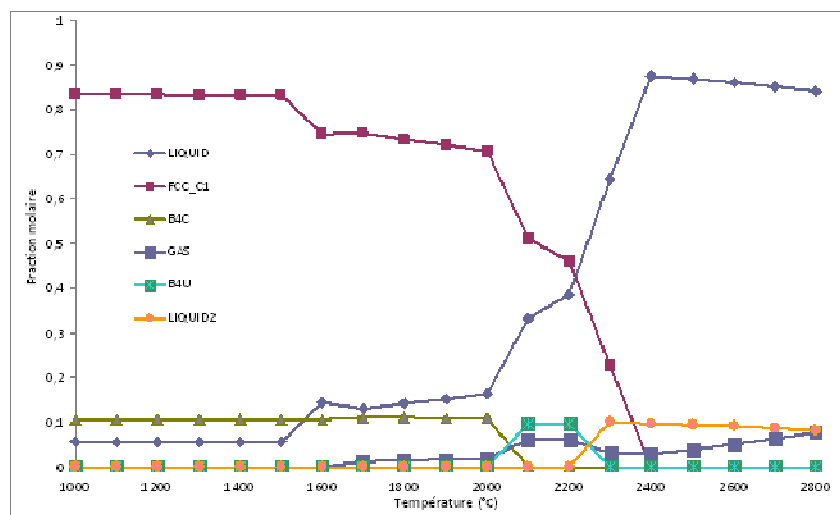
Gaz à 2800°C	Pression (bar)
C1O1(G)	1,47E+00
B1O1(G)	3,99E-01
B2O2(G)	8,53E-02
B2O3(G)	8,11E-03
O2U1(G)	1,12E-02
O1U1(G)	1,21E-02

- Influence de la stœchiométrie de l' UO_2 ○ $\text{UO}_{1,95} + \text{B}_4\text{C}$ 

Gaz à 2800°C	Pression (bar)
C1O1(G)	1,52E+00
B1O1(G)	3,65E-01
B2O2(G)	7,16E-02
O2U1(G)	1,13E-02
B2O3(G)	6,53E-03
O1U1(G)	1,28E-02

○ $\text{UO}_{2,05} + \text{B}_4\text{C}$ 

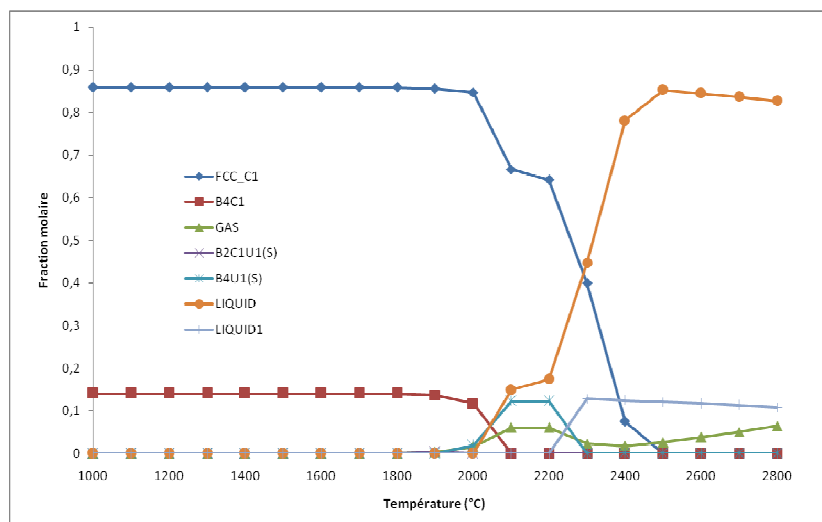
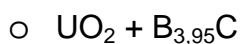
Gaz à 2800°C	Pression (bar)
C1O1(G)	1,42E+00
B1O1(G)	4,35E-01
B2O2(G)	1,01E-01
B2O3(G)	1,01E-02
O2U1(G)	1,11E-02
O1U1(G)	1,15E-02

○ $\text{UO}_{2,12} + \text{B}_4\text{C}$ 

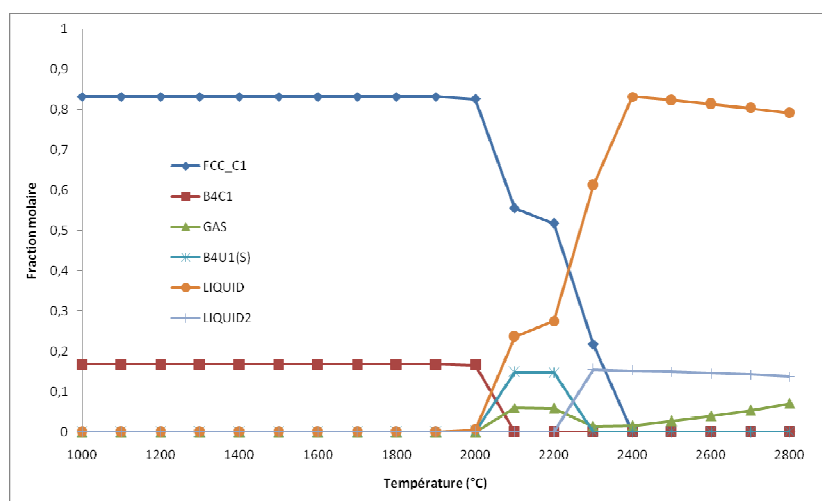
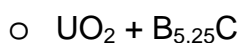
Gaz à 2800°C	Pression (bar)
C1O1(G)	1,34E+00
B1O1(G)	4,86E-01
B2O2(G)	1,27E-01
B2O3(G)	1,33E-02
O2U1(G)	1,09E-02
B2O1(G)	7,94E-03
O1U1(G)	1,07E-02

D'après les trois figures précédentes, en les comparant au système $\text{UO}_{2,00} + \text{B}_{4,00}\text{C}$, la présence de l' UO_2 sous-stœchiométrique n'a pas beaucoup d'influence ni sur les températures de formation des composés ni sur les pressions partielles des gaz contenus dans la phase gazeuse. Seul le composé B_2CU apparaît en faible quantité. Par contre la sur-stœchiométrie de l' UO_2 conduit à l'abaissement de la température de formation du premier liquide. Ce premier liquide qui existe déjà à 1000°C est composé d'un oxyde de bore, avant de s'enrichir en uranium. Les pressions partielles des gaz à 2800°C est du même ordre de grandeur sauf pour B_2O_3 et B_2O_2 où elles sont divisées quasiment par 10. Aucune différence notable n'existe dans le cas de la sur-stœchiométrie entre $\text{UO}_{2,05}$ et $\text{UO}_{2,12}$.

- Influence de la stœchiométrie du B_4C



Gaz à 2800°C	Pression (bar)
C1O1(G)	1,46E+00
B1O1(G)	4,06E-01
B2O2(G)	8,83E-02
B2O3(G)	8,47E-03
O2U1(G)	1,12E-02
O1U1(G)	1,20E-02



Gaz à 2800°C	Pression (bar)
C1O1(G)	1,33E+00
B1O1(G)	4,89E-01
B2O2(G)	1,28E-01
B2O3(G)	1,35E-02
O2U1(G)	1,09E-02
B2O1(G)	8,00E-03
O1U1(G)	1,07E-02

La stœchiométrie du B_4C n'a aucune influence notable sur les températures de formation de différents produits, ni sur les pressions partielles des gaz produits. On note que le $B_{5,25}C$ est un carbure de bore situé à 16 %mol de C, à gauche de la fusion congruente. Le B_4C et le $B_{3,95}C$ se situent à droite de la fusion congruente.

Annexe A8 : Calculs avec gaz évacués au fur et à mesure

Les calculs dans les systèmes incluant le carbure de bore, présentés dans le Chapitre 4, ont été effectués en conservant les gaz produits dans le milieu à chaque pas de température. L'intérêt de garder les gaz sur les graphes était de se rendre bien compte de la grande quantité de gaz produits. Néanmoins, les essais présentés dans le Chapitre 6 destinés à vérifier les calculs du Chapitre 4 ont été effectués pour des raisons de sécurité sous balayage d'argon (pour éviter la surpression dans l'installation expérimentale). Des calculs GEMINI2 supplémentaires ont été réalisés en enlevant les gaz produits à chaque pas de température. Un exemple de ces calculs, simulant l'interaction du mélange 20%wt $B_{11}C_3$ – 80%wt UO_2 , est représenté sur la *Figure A8-1*. En comparant les courbes obtenues à celles de la *Figure A8-2*, représentant l'interaction du même mélange mais en gardant les gaz produits dans le système (courbes présentées dans le Chapitre 4), il est possible de conclure à la non influence des gaz dans le milieu sur les composés solides ou liquides formés et les températures d'interaction. En effet, les deux figures sont quasi-identiques. Ainsi, il sera possible de comparer les résultats des essais du Chapitre 6 aux résultats des calculs thermodynamiques du Chapitre 4.

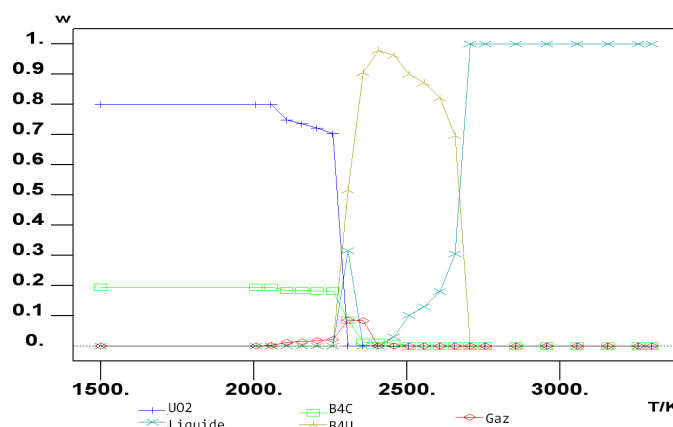


Figure A8-1 : L'évolution des fractions massiques du système (20%wt $B_{11}C_3$ – 80%wt UO_2) à l'équilibre, à $2 \cdot 10^5$ Pa, en fonction de la température du milieu (en K). Lors de ce calcul, les gaz produits ont été enlevés du système à chaque pas de température.

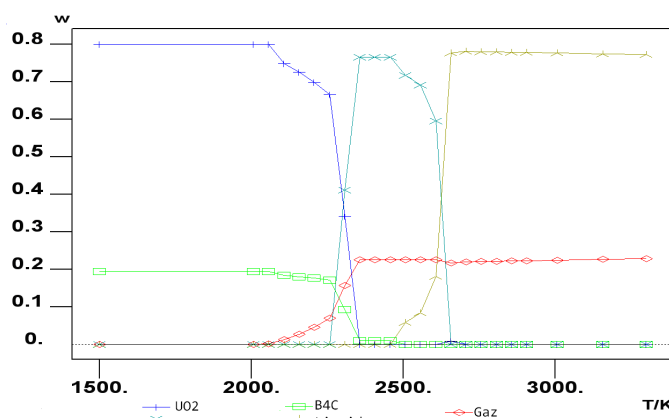


Figure A8-2 : L'évolution des fractions massiques du système (20%wt $B_{11}C_3$ – 80%wt UO_2) à l'équilibre, à $2 \cdot 10^5$ Pa, en fonction de la température du milieu (en K). Lors de ce calcul, les gaz produits ont été conservés dans le système.

Annexe A9 : Calcul, en première approximation, des eutectiques ternaires $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$ ou Eu_2O_3

○ Première approximation de l'eutectique $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$

Afin d'approcher la composition de l'eutectique ternaire, on suppose les rapports des fractions massiques $f_{\text{wt}}(\text{Al}_2\text{O}_3)/f_{\text{wt}}(\text{UO}_2) = 52/48 = 1,08$ et $f_{\text{wt}}(\text{Al}_2\text{O}_3)/f_{\text{wt}}(\text{HfO}_2) = 49/51 = 0,96$ constants, correspondant aux compositions eutectiques dans les deux systèmes binaires respectifs. Par construction, la somme des fractions massiques $f_{\text{wt}}(\text{UO}_2) + f_{\text{wt}}(\text{Al}_2\text{O}_3) + f_{\text{wt}}(\text{HfO}_2) = 1$.

En résolvant les trois équations à trois inconnues, on obtient l'estimation de l'eutectique ternaire suivante :

En fractions massiques :

- $f_{\text{wt}}(\text{UO}_2) = 0,31$
- $f_{\text{wt}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,34$
- $f_{\text{wt}}(\text{HfO}_2) = 0,35$

En fractions molaires :

- $f_{\text{mol}}(\text{UO}_2) = 0,19$
- $f_{\text{mol}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,54$
- $f_{\text{mol}}(\text{HfO}_2) = 0,27$

○ Première approximation de l'eutectique $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$

L'étude du diagramme (Chapitre 3) de phases $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ indique qu'il serait intéressant que le matériau sacrificiel $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ ait la composition de l'eutectique $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{Al}_2\text{O}_3$ à 75 %mol d' Al_2O_3 dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$, soit 47 % en masse.

L'eutectique $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ayant été vérifié avec GEMINI2, le rapport $f_{\text{wt}}(\text{Al}_2\text{O}_3)/f_{\text{wt}}(\text{UO}_2) = 49/51 = 0,96$ sera également considéré pour cette première approximation. Ainsi, l'eutectique ternaire peut être estimé par les fractions massiques $f_{\text{wt}}(\text{UO}_2) = 0,30$, $f_{\text{wt}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,334$ et $f_{\text{wt}}(\text{Eu}_2\text{O}_3) = 0,37$.

Dans le souci de cohérence des calculs avec le cas du sacrificiel contenant de la hafnie, la troisième équation qui sera considérée est la somme des fractions massiques $f_{\text{wt}}(\text{UO}_2) + f_{\text{wt}}(\text{Al}_2\text{O}_3) + f_{\text{wt}}(\text{Eu}_2\text{O}_3) = 1$.

En résolvant les trois équations à trois inconnues, on obtient l'estimation de l'eutectique ternaire suivante :

En fractions massiques :

- $f_{\text{wt}}(\text{UO}_2) = 0,30$
- $f_{\text{wt}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,33$
- $f_{\text{wt}}(\text{Eu}_2\text{O}_3) = 0,37$

En fractions molaires :

- $f_{\text{mol}}(\text{UO}_2) = 0,21$
- $f_{\text{mol}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,60$
- $f_{\text{mol}}(\text{Eu}_2\text{O}_3) = 0,19$

Annexe A10 : Calcul dans Scilab de $V_{\text{sacrificiel}}$, V_{total} , H , Q , Ra_{KG} , Ra_{E} , nu , T_{inf} dans le cas du combustible dilué par un sacrificiel (ici Al_2O_3)

La définition des différentes constantes doit être faite au préalable (en unités SI)

```

Vcomb=Mcomb/Rhocomb ; // Volume du combustible en m3
P=70000000; // Puissance résiduelle en W, celle-ci peut varier
Q0=P/Vcomb; // Puissance volumique
Mmax=220000; // Masse totale du sacrificiel en kg

for Msacr=0:5000:Mmax
Vsacr=Msacr/Rhosacr; // Volume du sacrificiel en m3
Vtot=Vcomb+Vsacr;
H=100*Vtot/90;
Q=Q0*Vcomb/Vtot;

if Msacr <= 95000 then
Tbas=-1744.4*Msacr/(Msacr+Mcomb)+3130;
else Tbas=250* Msacr/(Msacr+Mcomb)+2053; // équation du liquidus  $\text{UO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $T$ 
en K
end,

RaKG=g*beta*Q*H^5/(64*alpha*v*k) ;
RaE=g*beta*H^3*(Tsup-Tinf)/(alpha*v) ;
deff('[y]=f(x)', 'y=(1-x)^0.87/(32*x^2-RaE/RaKG)-0.0138*RaKG^0.226')
nu=fsolve(arg,f); //arg doit être défini à la main pour donner un point de départ au
calcul
[Msacr,Vsacr,Vtot,H,Q,RaKG,RaE,nu,Tbas] //Affichage des résultats de calcul sur
une ligne pour une masse de sacrificiel donnée
end

```

Les résultats de calcul ont été injectés dans un fichier Excel pour le calcul de Nu_{inf} , Nu_{sup} , T_{bain} , Φ_{inf} , Φ_{sup}

Annexe A11 : Calculs thermique : influence de la dilution dans le cas de l'absence de la croûte à la surface du bain

Les conditions aux limites sont les suivantes :

- Sacrificiel Al_2O_3 : $T_{\text{inf}} = T_{\text{liq}}(\text{UO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$ et $T_{\text{sup}} = T_{\text{eb}}(\text{acier})$
- Réfractaire UO_2 : $T_{\text{inf}} = T_{\text{liq}}(\text{comb})$ et $T_{\text{sup}} = T_{\text{eb}}(\text{acier})$

Sachant que $T_{\text{liq}}(\text{comb})$ et $T_{\text{eb}}(\text{acier})$ sont très proches, il peut être considéré que $T_{\text{inf}} = T_{\text{sup}} = T_{\text{liq}}(\text{comb})$: on retrouve donc le cas d'un bain avec une croûte à sa surface supérieure pour le réfractaire UO_2 .

○ Température maximale du bain

○ Sacrificiel = Al_2O_3

La température maximale du bain est représentée, en fonction de la dilution par Al_2O_3 , sur la *Figure A11-1*.

Contrairement au cas avec la croûte à la surface supérieure du bain, dans le cas sans croûte, la température maximale du bain n'a pas la même allure que le liquidus du diagramme de phases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$.

En effet, d'après l'équation (5) du Chapitre 4, $T_{\text{bain}} = \frac{\frac{QH^2}{\lambda} + \text{Nu}_{\text{inf}} T_{\text{inf}} + \text{Nu}_{\text{sup}} T_{\text{sup}}}{\text{Nu}_{\text{inf}} + \text{Nu}_{\text{sup}}}$. La seule

différence par rapport au cas avec croûte est $T_{\text{sup}} = T_{\text{f}}(\text{acier}) = \text{cste} > T_{\text{inf}}$. Or $\text{Nu}_{\text{sup}} T_{\text{sup}}$ est le facteur prédominant dans le numérateur de l'équation (5) comme ceci est représenté sur la *Figure A11-2*. C'est donc ce facteur qui définit l'allure de la courbe de la température maximale du bain (et non $\text{Nu}_{\text{inf}} T_{\text{inf}}$ qui a l'allure du liquidus avec une rupture de pente au niveau de l'eutectique).

Cette température du bain augmente légèrement avec la dilution par l'alumine, mais reste toujours inférieure à la température d'ébullition du combustible.

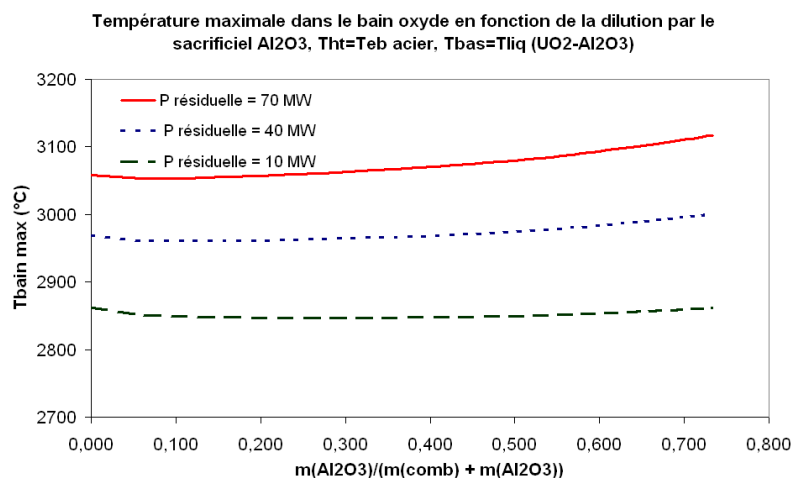


Figure A11-1 : Température maximale dans le bain oxyde en fonction de la dilution par le sacrificiel Al_2O_3 , dans le cas de non formation de croûte à la surface supérieure du bain

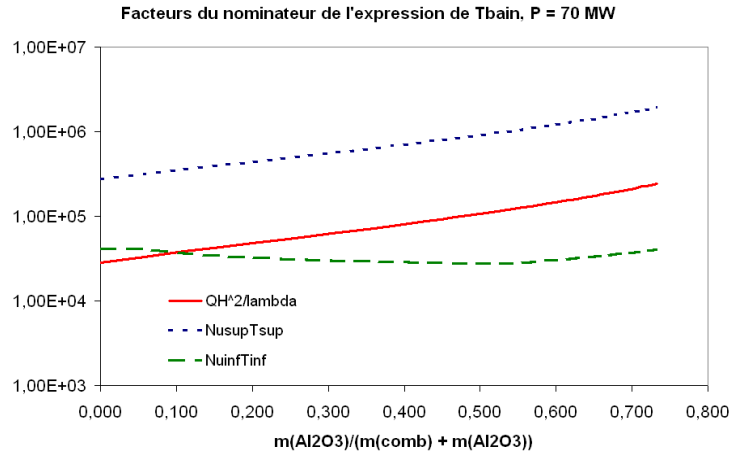


Figure A11-2 : Représentation des différents facteurs du numérateur de l'expression de T_{bain} , $P=70 \text{ MW}$

- Sacrificiel = UO_2

Sachant que $T_{\text{liq}}(\text{comb})$ et $T_{\text{eb}}(\text{acier})$ sont très proches, il peut être considéré que $T_{\text{inf}} = T_{\text{sup}} = T_{\text{liq}}(\text{comb})$. On retrouve donc le cas du combustible dilué par du sacrificiel UO_2 sans la formation de croûte à sa surface. La température maximale du bain est donc la même que celle représentée sur la *Figure 4-26*.

- Distribution des flux de chaleur

- Sacrificiel = Al_2O_3

Les flux de chaleur vers le haut et vers le bas du bain sont représentés, en fonction de la dilution par Al_2O_3 , sur la *Figure A11-3*. Les fractions du flux vers le bas correspondantes sont représentées sur la *Figure A11-4*.

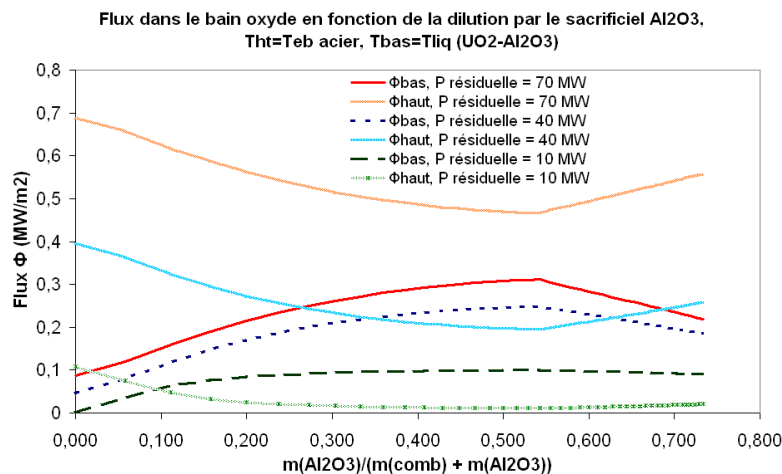


Figure A11-3 : Distribution des flux de chaleur dans le bain oxyde en fonction de la dilution par le sacrificiel Al_2O_3 , dans le cas de non formation de croûte à la surface supérieure du bain

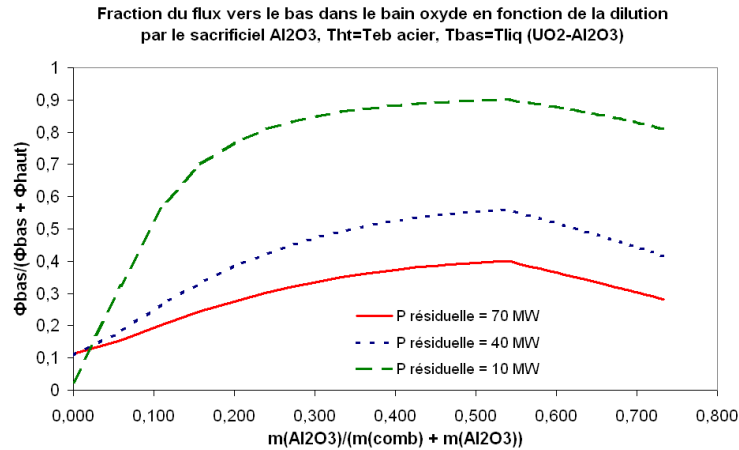


Figure A11-4 : Fraction du flux de chaleur vers le bas dans le bain oxyde en fonction de la dilution par le sacrificiel Al_2O_3 , dans le cas de non formation de croûte à la surface supérieure du bain

D'après la *Figure A11-3*, le fait qu'il existe une différence de température entre les deux surfaces du bain et le fait que la température T_{inf} varie selon le liquidus $\text{UO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ interviennent de façon très significative.

En effet, le flux vers le bas augmente jusqu'à la formation de l'eutectique à 54 %wt de Al_2O_3 , puis diminue. Ce flux peut atteindre $0,30 \text{ MW/m}^2$ pour une puissance résiduelle de 70 MW. Les performances visées pour le récupérateur ne sont donc pas satisfaites dans le cas de non formation d'une croûte à la surface du bain corium + alumine contrairement au cas avec la formation de la croûte à la surface du bain.

Concernant la fraction du flux vers le bas (*Figure A11-4*), celle-ci est également très influencée par l'existence de l'eutectique dans le mélange. A l'eutectique, cette fraction atteint 40% pour une puissance résiduelle de 70 MW, et dépasse 50% pour les puissances résiduelles inférieures, alors que dans le cas d'une croûte stable la fraction du flux vers le bas est toujours inférieure à 15% et diminue avec la dilution par de l'alumine. Il faut dans ce cas que l'épaisseur de sacrificiel soit telle que la puissance résiduelle ait décru à environ 40 MW avant l'arrivée du front de chaleur sur la plaque inférieure du récupérateur pour garantir la bonne tenue de ce dernier.

- Sacrificiel = UO_2

De même que pour la température maximale du bain, la distribution du flux est la même que celle représentée sur les figures correspondant au bain avec croûte à la surface supérieure, c'est-à-dire les *Figures 4-29 et 4-30*.

Annexe A12 : Calculs thermique : flux latéraux dans un bain d'oxyde infini

Le flux latéral dans le bain est représenté sur les *Figures A12-1, A12-2 et A12-3*, respectivement en fonction de la dilution par l'alumine dans le cas d'une croûte à la surface du bain, en fonction de la dilution par l'alumine dans le cas de l'absence de croûte et en fonction de la dilution par le dioxyde d'uranium.

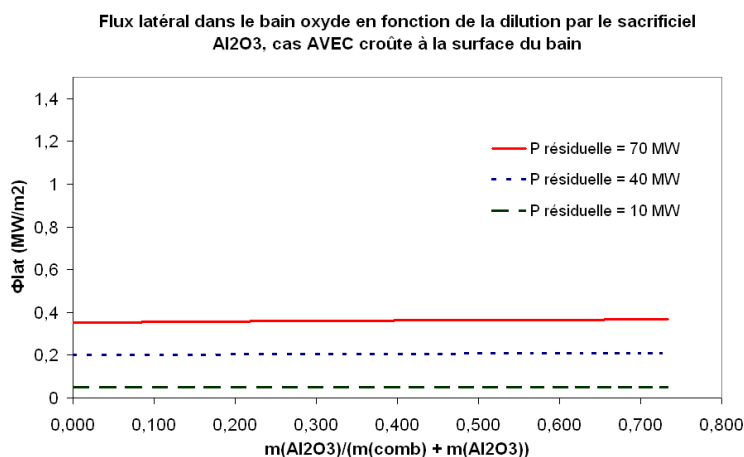


Figure A12-1 : Flux latéral dans le bain oxyde en fonction de la dilution par le sacrificiel Al_2O_3 dans le cas de la formation d'une croûte stable à la surface du bain

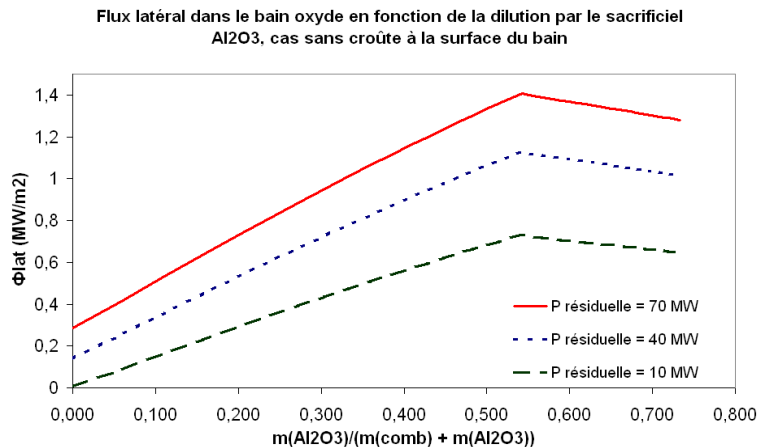


Figure A12-2 : Flux latéral dans le bain oxyde en fonction de la dilution par le sacrificiel Al_2O_3 dans le cas de la non formation d'une croûte stable à la surface du bain

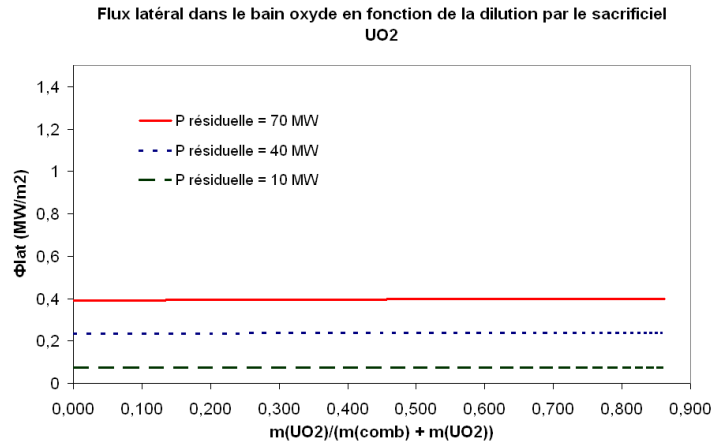


Figure A12-3 : Flux latéral dans le bain oxyde en fonction de la dilution par le sacrificiel UO₂

D'après la *Figure A12-2*, le flux latéral augmente fortement jusqu'à la composition eutectique UO₂-Al₂O₃ (jusqu'à 1,40 MW/m² pour une puissance résiduelle de 70 MW) dans le cas de la dilution par l'alumine lorsqu'aucune croûte ne s'est formé à la surface du bain.

Dans le cas de la dilution par l'alumine, avec une croûte stable à la surface du bain (*Figure A12-1*) et dans le cas de la dilution par de l'UO₂ (*Figure A12-3*), le flux latéral reste stable. Il est égal à environ 0,40 MW/m² pour une puissance résiduelle de 70 MW. L'ordre de grandeur de ce flux latéral est la même que pour le flux vers le haut et est supérieur au flux vers le bas qui est toujours inférieur à 0,1 MW/m² (cas avec croûte). Dans le cas sans croûte lors de la dilution par l'alumine, le flux latéral peut atteindre des valeurs encore plus élevées, jusqu'à 1,4 MW/m² (cas de l'eutectique) pour cette même puissance de 70 MW.

Néanmoins, malgré le fait que les flux latéraux sont négligés, le modèle 1D donne un premier aperçu des échanges thermiques au sein du récupérateur de corium.

Annexe A13 : Configuration avec acier liquide au-dessus du bain oxyde

La configuration suivante a été considérée :

- Na
- Acier liquide
- Croûte
- Bain oxyde
- Croûte
- Surface inférieure du récupérateur

Un premier calcul a été effectué afin de montrer si l'existence d'une croûte à la surface du bain oxyde est possible. Ce calcul a été réalisé avec les données suivantes: $P = 40 \text{ MW}$, $h_{\text{oxyde}} \approx 0,2 \text{ m}$, $h_{\text{acier}} \approx 0,1 \text{ m}$, $T_{\text{liquidus oxyde}} = 2200\text{K}$ (eutectique $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$).

Les résultats obtenus sont les suivants :

- Flux

$$Haut = 0,61 \text{ MW/m}^2$$

$$Bas = 0,12 \text{ MW/m}^2 < 0,15 \text{ MW/m}^2$$

- Températures

$$\text{Bain oxyde} = 2650 \text{ K} > T_{\text{liquidus oxyde}}$$

$$\text{Bain métal} = 2340 \text{ K} < T_{\text{ébullition acier}}$$

$$\text{Interface} = 2460 \text{ K} < T_{\text{ébullition acier}}$$

- Epaisseur croûte

$$Bas = 2,3 \text{ cm}$$

$$Haut = 0,5 \text{ cm}$$

Annexe A14 : Spécification des matériaux utilisés lors des essais dans le four VITI

▪ Matériaux utilisées

- UO_2 : poudre industrielle, pure à 99,9%, appauvrie à 0,22% d'uranium 235
- B_4C : Alfa Aesar 10922, poudre pure à 99+%, (22 - 59 μm)
- Fe : Alfa Aesar 000170, poudre pure à 99,9% (<10 μm),
- Cr : Alfa Aesar 41797, poudre pure à 99,8% (<10 μm)
- Ni : Alfa Aesar 010256, poudre pure à 99,9% (3 – 7 μm)
- Al_2O_3 : Alfa Aesar 398140100, poudre pure à 99,99%
- HfO_2 : Cezus, poudre pure à 99,9%
- Eu_2O_3 : Alfa Aesar 11300, poudre pure à 99,9%
- Zr : Alfa Aesar 038369, feuillet épais de 25 μm , Zr recuit, pur à 99.8% pure

▪ Gaz utilisés

- Argon : Air Liquide
- Argon hydrogéné : Air Liquide, teneur en hydrogène = $4,165 \pm 0,083 \%$

▪ Creusets utilisés

- Creuset en graphite :
 - Matériau : graphite fourni par la société POCO
 - Usinage : fait sur mesure chez la société Dornberger
 - Dimensions : hauteur 30 mm, profondeur 25 mm, épaisseur parois 4 mm, diamètre extérieur 25 mm
- Creuset en tungstène
 - Fait sur mesure par la société PLANSEE (frittage puis usinage)
 - Matériau : tungstène min 99,97% (pureté métallique sans Mo)
 - Dimensions : hauteur 30 mm, profondeur 28,5 mm, épaisseur parois 1 mm, diamètre extérieur 20 mm
- Creuset en dioxyde d'uranium
 - Fait sur commande par le laboratoire du CEA Cadarache DEC/SPUA/LCU à partir de la poudre d' UO_2 par frittage isostatique à chaud
 - 4 creusets fournis pour qualification – deux à parois épaisses et deux à parois fines. Les dimensions diffèrent car mise au point technologique a été effectuée au fur et à mesure de la fabrication des creusets).

Creuset <i>n°</i>	D ext <i>mm</i>	D int <i>mm</i>	haut (mm) <i>mm</i>	masse (g) <i>g</i>	Densité hyd. (g/cm ³)	Densité hyd. (%Mlv.th)
1	32,500	19,800	37,5	168	10,621	96,91
2	27,000	16,400	37,5	131,9	10,745	98,04
3	27,900	23,300	37,5	86,74	10,734	97,93
4	29,500	23,200	37,5	108	10,723	97,84

Annexe A15 : Procédure d'essai dans l'installation VITI

- a. Atmosphère contrôlée dans le four
 - Mise en marche de la pompe à palettes située en dessous de l'enceinte
 - Ouverture de la vanne noire à gauche de l'enceinte pour mettre cette dernière sous vide
 - Fermeture de la vanne noire lorsque le manomètre affiche -0,98 bars et éteindre la pompe
 - Ouverture de la vanne correspondant à l'arrivée du gaz souhaité (hélium, argon, argon hydrogéné) pour créer une surpression dans VITI. Ne pas oublier d'ouvrir préalablement la bouteille de gaz choisi. Les traitements thermiques ultérieurs peuvent être effectués soit en statique, soit en dynamique.
 - Surveiller la pression de l'enceinte tout au long de l'essai. Une soupape de sécurité est installée sur VITI et la surpression d'éclatement est de 1,5 bar par rapport à la pression atmosphérique. Un déverseur permet de réguler cette pression.
- b. Mise en marche du système d'acquisition
- c. Activation du système de refroidissement par eau
 - Contrôle que toutes les vannes d'entrée d'eau, ainsi que les vannes de sortie situées sur la clarinette en bas à droite de l'installation VITI sont ouvertes.
 - Ouverture de la vanne générale d'entrée d'eau.
- d. Mise en marche du chauffage par induction
 - Mise sous tension 230V de l'alimentation des deux boîtiers de contrôle
 - Mise sous tension 380V du générateur en tournant dans le sens des aiguilles d'une montre la prise de courant triphasé jusqu'à une position de blocage se traduisant par un click sonore
 - Tourner le bouton situé sur la façade du générateur
- e. Réglage de l'induction (consigne générateur) et suivi des différents paramètres expérimentaux sur l'ordinateur VITI, depuis la zone attenante dans le couloir à côté du local VITI
- f. A la fin du traitement thermique
 - Coupure de l'induction sur l'ordinateur VITI
 - Mise hors tension du générateur
 - Débranchement de la prise de courant triphasé en appuyant sur le bouton rouge situé en bas à droite de la prise
 - Laisser circuler l'eau de refroidissement de l'enceinte et de l'inducteur jusqu'à refroidissement de l'enceinte (≈ 15 min) puis fermeture de l'arrivée générale d'eau
 - Ouverture du déverseur pour remettre l'enceinte à la pression atmosphérique

Annexe A16: Tenue du revêtement en ZrC au corium des RNR-Na

- Interaction du revêtement avec les mélanges contenant B_4C

- Interaction avec B_4C – Acier inoxydable : essai CORSICCA 1_0

Le mélange de compositions massiques 25,0% B_4C - 58,5% Fe - 7,0% Ni - 9,5% Cr a été porté jusqu'à 2250°C ($\pm 35^\circ C$) pendant 90 min dans un creuset en graphite muni d'un revêtement en ZrC et maintenu à cette température pendant 30 min. La fusion de la charge a été observée vers 1530°C ($\pm 35^\circ C$).

Sur la *Figure A16-1* on visualise une coupe longitudinale du creuset. Il est évident, que le revêtement a été attaqué par la charge car le creuset a été ablaté jusqu'à 1 mm (sur une épaisseur initiale des parois du creuset de 4 mm). L'interface entre la charge et le creuset est représentée sur la *Figure A16-2*.

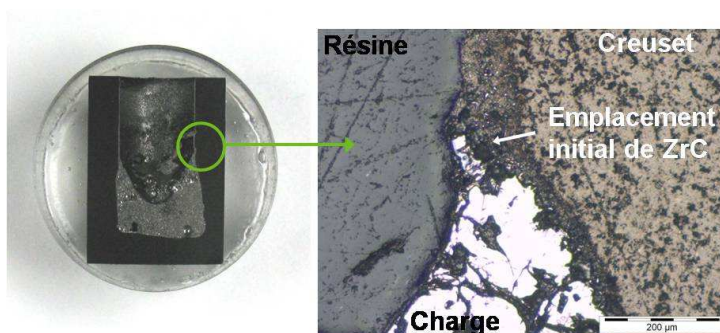


Figure A16-1 : Section longitudinale du creuset en graphite initialement revêtu de ZrC, après l'essai d'étude du mélange Acier inoxydable – B_4C . Le creuset a été attaqué par la charge.

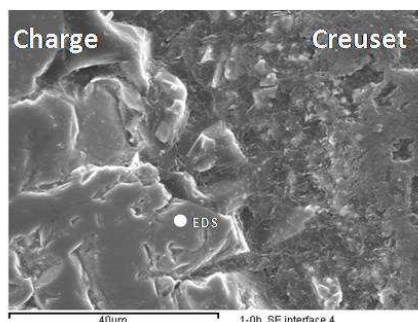


Figure A16-2 : Image MEB de l'interface creuset – charge. L'analyse chimique par EDX révèle la disparition du revêtement. La même phase $(Fe, Cr)_x B$ qu'au milieu du mélange se trouve à l'interface.

L'analyse par EDX de cette interface a révélée l'absence complète de zirconium à la surface. Par contre cet élément a été localement retrouvé au sein de la charge qui a été majoritairement composée après l'essai d'une phase $Fe_x Cr_y B$. Le zirconium ne semble pas influencer la composition finale du mélange. En effet, l'analyse par DRX de la charge (*Figure 6-4* du Chapitre 6) n'a montré que la présence de ZrC n'interagissant pas avec le bain. Aucun composé contenant à la fois du zirconium et des éléments du bain n'a été détecté.

Il n'est pas étonnant de voir que la présence de l'acier inoxydable altère fortement le revêtement en ZrC car l'acier surchauffé est connu pour son caractère extrêmement corrosif.

Le fer est l'élément principal de l'acier inoxydable. Shurin et al. [1] a tracé le diagramme de phases ZrC – Fe, qui peut être visualisé sur la *Figure A16-3*. Un point eutectique entre ZrC et Fe a été mis en évidence à 1475°C pour 4,3 wt% de ZrC.

Des calculs thermodynamiques GEMINI2 ont été effectués au sein du système ZrC – Fe. L'acier a été assimilé au fer pour simplifier les calculs et de ce fait la compréhension des phénomènes. Les critères de qualité pour ce système dans la base de données NUCLEA_08 sont considérés comme « acceptables ».

Les résultats des calculs GEMINI2 dans le système 75 mol% Fe et 25 mol% ZrC, correspondant en masse à 62 wt% Fe et 38 wt% ZrC, sont représentés sur le graphe de la *Figure A16-4*, où les fractions massiques des différents produits sont tracés en fonction de la température. Selon ce graphe, le fer fond entre 1450°C et 1550°C, ce qui correspond à la température trouvée expérimentalement. Ensuite, le ZrC est dissout progressivement par le fer liquide. Ces résultats sont en accord avec ceux de Shurin et al [1].

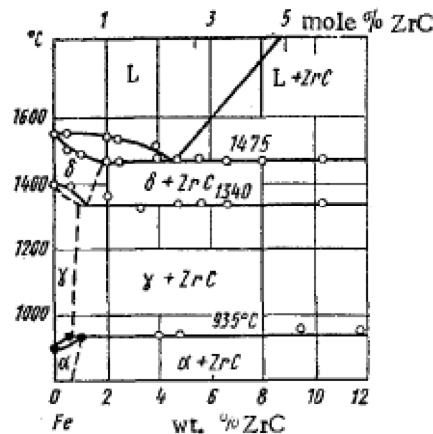


Figure A16-3 : Diagramme de phases Fe-ZrC établi par Shurin and al. [1]

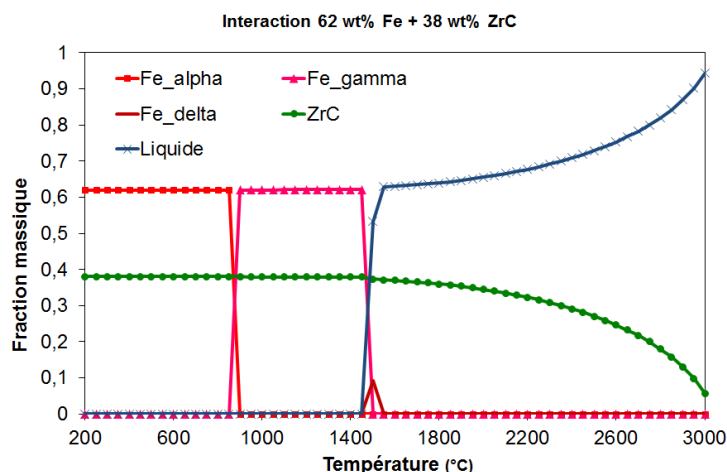


Figure A16-4 : Calcul GEMINI2 + NUCLEA_08 simulant l'interaction 62 wt% Fe + 38 wt% ZrC. Sur la courbe sont tracées les fractions massiques des produits présents en fonction de la température.

○ Interaction avec $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C}$: essai CORSICCA 1_2b

Le mélange de compositions massiques 91,5% UO_2 – 8,5% B_4C a été chauffé dans un creuset en graphite protégé par le revêtement en ZrC jusqu'à 2200°C ($\pm 35^\circ\text{C}$) et maintenu à cette température pendant 30 min. Le mélange contenu dans le creuset a fondu à cette température.

Déjà à l'œil nu il est possible de remarquer (*Figure A15-5*) que la charge a ici aussi interagi avec le creuset. Le revêtement en ZrC n'a pas joué son rôle de barrière protectrice.

D'après l'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse chimique par EDX (*Figure A15-5*), le revêtement a disparu. La même phase qu'au milieu de la charge, composée des éléments B, C et U, a été retrouvée à l'interface. L'élément Zr n'y a pas été détecté.

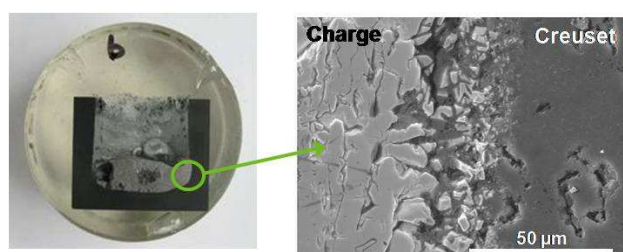


Figure A16-5 : Section longitudinale du creuset en graphite initialement revêtu de ZrC, après l'essai d'étude du mélange $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C}$. Le creuset a été attaqué par la charge. L'analyse au MEB/EDX post-test révèle la disparition du revêtement. La même phase qu'au milieu du mélange riche en B, C et U se trouve à l'interface.

Afin de comprendre l'interaction avec le ZrC, des recherches bibliographiques ont été effectuées. Le système chimique $\text{Zr} - \text{B} - \text{C}$ a été étudié entre 1400°C et 3000°C par E. Rudy [2]. Il a montré que B_4C et ZrC ne sont jamais à l'équilibre. Une phase intermédiaire très stable, ZrB_2 , se forme systématiquement à l'état solide. La *Figure A16-6* représente un des diagrammes ternaires établi par E. Rudy à 2140°C , température proche de notre essai.

A l'IAE NNC RK au Kazakhstan où le revêtement en ZrC a été mis au point pour résister au corium des réacteurs à eau, il a été montré que l' UO_2 ne réagissait pas avec le ZrC [3]. Il est ainsi probable que le revêtement ait interagi avec le B_4C ou le composé B_4U . Le borure B_4U se forme au sein du mélange $\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C}$ à haute température, en absence de pollution par le carbone [4].

Des calculs thermodynamiques ont été réalisés à l'aide du logiciel GEMINI2 couplé à la base de données Nuclea_08 pour comprendre les interactions au sein du système $\text{Zr} - \text{C} - \text{B} - \text{U}$. Des expériences ont montré que les calculs GEMINI2 sont fiables pour système $\text{U} - \text{O} - \text{B} - \text{C}$ [15]. Ce dernier système étant similaire à celui considéré dans cette étude, $\text{Zr} - \text{C} - \text{B} - \text{U}$, les calculs GEMINI2 réalisés devraient être également proches de la réalité.

Sur les *Figures A16-7 et A16-8* sont tracés les graphes résumant les résultats de ces calculs : les fractions massiques des matériaux considérés sont tracées en fonction de la température. La quantité initiale de ZrC a été à chaque fois fixée arbitrairement à 25 mol%, ce qui correspond à 38 wt% dans le système $\text{ZrC} - \text{B}_4\text{C}$ (*Figure A16-7*) et à 11 wt% dans le système $\text{ZrC} - \text{B}_4\text{U}$ (*Figure A16-8*).

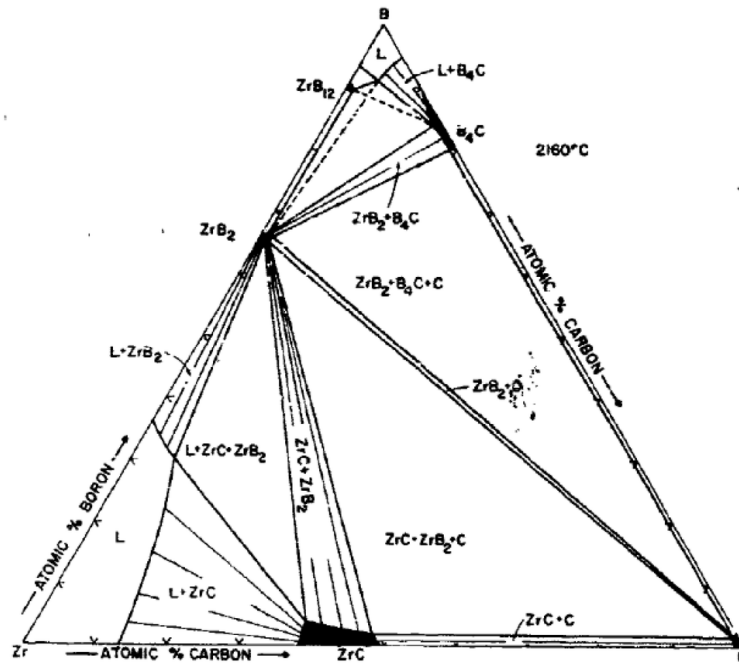


Figure A16-6 : Diagramme de phase ternaire Zr – B – C établi par E. Rudy [2]

Dans le système ZrC – B₄C, ZrC réagit avec B₄C dès les basses températures pour former ZrB₂ et C. Sur la *Figure A16-7*, ZrB₂ est en équilibre avec du B₄C en excès. Il est important de souligner que si ZrC était en excès à la place du B₄C, ZrB₂ serait en équilibre avec ZrC [2]. La fusion de tout le système a lieu entre 2150 et 2350°C. Dans le système ZrC – B₄U, ZrC interagit avec B₄U pour former ZrB₂ and B₂CU. Ensuite tout le système fond entre 2200 et 2300°C.

Dans ces deux systèmes, les températures de fusion correspondent à la température de fusion observée expérimentalement dans le mélange carburé UO₂ – B₄C, autour de 2200°C. De plus les deux interactions considérées permettent un apport de carbone dans la charge : sous forme de carbone graphite pour l'interaction ZrC – B₄C et sous forme du carbure B₂CU pour l'interaction ZrC – B₄U. Probablement, les deux interactions ont lieu, dépendant de la composition locale de la charge près de l'interface charge – revêtement.

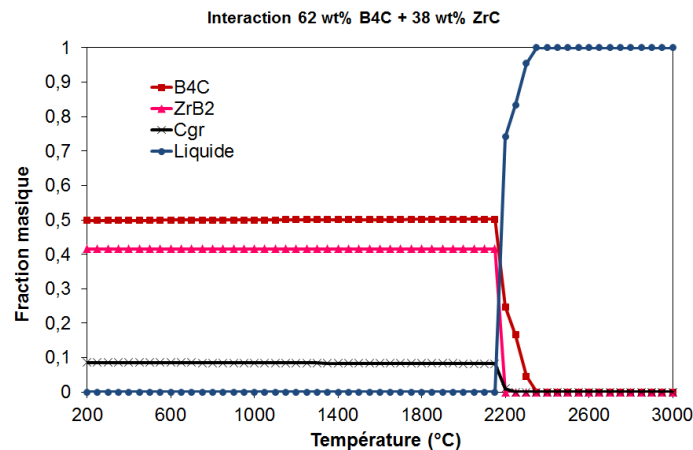


Figure A16-7 : Calcul GEMINI2 + NUCLEA_08 simulant l'interaction 62 wt% B₄C + 38 wt% ZrC. Sur la courbe sont tracées les fractions massiques des produits présents en fonction de la température.

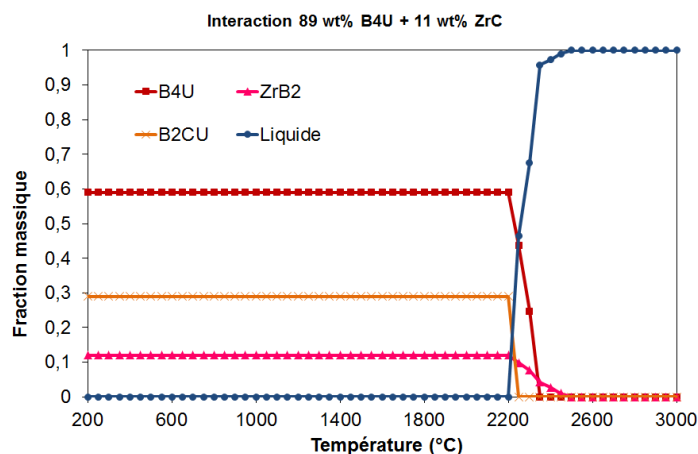


Figure A16-8 : Calcul GEMINI2 + NUCLEA_08 simulant l'interaction 89 wt% B₄U + 11 wt% ZrC. Sur la courbe sont tracées les fractions massiques des produits présents en fonction de la température.

- Interaction avec les mélanges oxydes

- Interaction avec UO₂ – Al₂O₃ : essais CORSICCA 2_AI_1a et 1b

Deux essais ont été réalisés avec le mélange UO₂ – Al₂O₃ dans le creuset graphite : avec la composition quasi-eutectique massique 52% Al₂O₃ - 48% UO₂ et avec la composition massique 40% Al₂O₃ - 60 % UO₂. Le mélange eutectique a été chauffé pendant 80 min jusqu'à la fusion à 1870°C (± 35°C). Le deuxième mélange a été porté à 2000°C (± 35°C).

Les creusets issus deux essais peuvent être visualisés respectivement sur les *Figures A16-9 et A16-10*. Les analyses au MEB/EDX ont montré une bonne résistance du revêtement au mélange porté à 1870°C (± 35°C), alors qu'une carburation significative de la charge a été révélée dans le cas du creuset porté à 2000°C (± 35°C). Le revêtement n'a donc pas tenu lors de ce deuxième essai. Le spectre DRX relatif à l'analyse de cette deuxième charge mettant en évidence la formation du carbure d'uranium (UC₂) a été représenté sur la *Figure A16-11*.

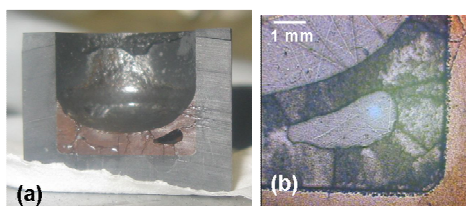


Figure A16-9 : Section longitudinale du creuset en graphite initialement revêtu de ZrC, après l'essai d'étude du mélange 52 wt% Al₂O₃ + 48 wt% UO₂ en proportions eutectiques. Le revêtement a bien résisté à la charge portée à 1870°C (± 35°C).

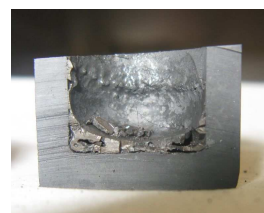


Figure A16-10 : Section longitudinale du creuset en graphite initialement revêtu de ZrC, après l'essai d'étude du mélange 40 wt% Al₂O₃ + 60 wt% UO₂. Le revêtement n'a pas résisté à la charge portée à 2000°C (± 35°C). La carburation de la charge a eu lieu.

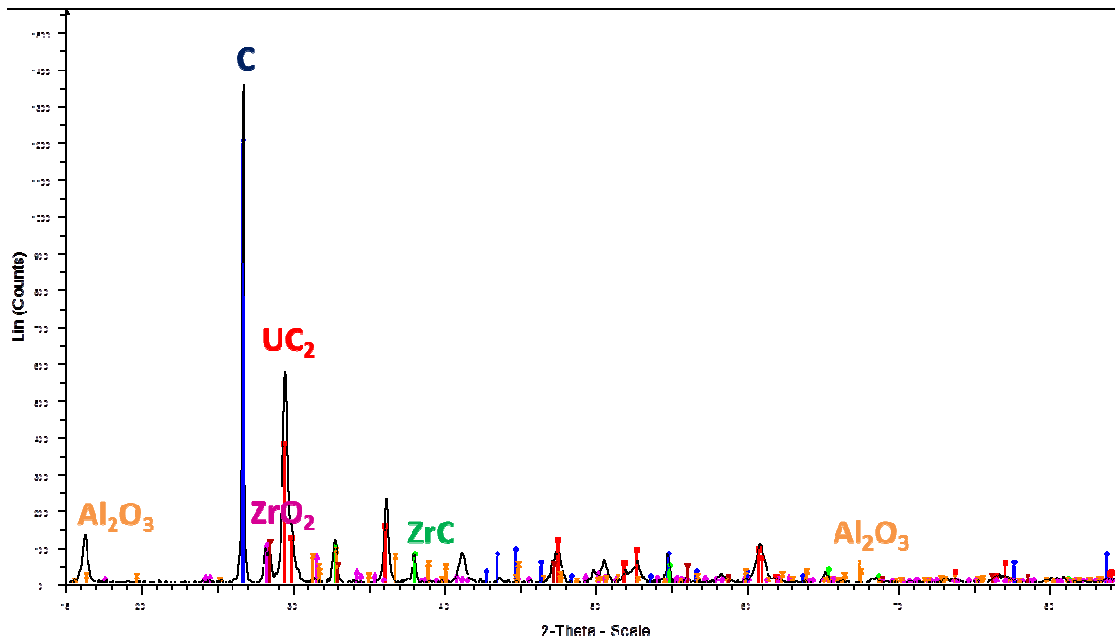


Figure A16-11 : Spectre DRX relatif à l'essai d'étude du mélange 40 wt% Al_2O_3 + 60 wt% UO_2 . Le revêtement n'a pas résisté à la charge portée à 2000°C ($\pm 35^\circ\text{C}$). La carburation de la charge a eu lieu .

Des calculs GEMINI2 ont été effectués afin de comprendre l'interaction qui a eu lieu entre la charge et le revêtement en ZrC dans le cas du deuxième essai. Les résultats de ces calculs sont représentés sur le graphe de la *Figure A16-12*, où les fractions massiques des différents produits sont tracées en fonction de la température. D'après ce graphe, le carbure de zirconium commence à être consommé à partir de 2000°C, la température du deuxième essai. En dessous de 2000°C, le revêtement reste intact, comme observé lors du premier essai. La température est donc le facteur déterminant à la tenue du revêtement en ZrC dans le cas du mélange $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

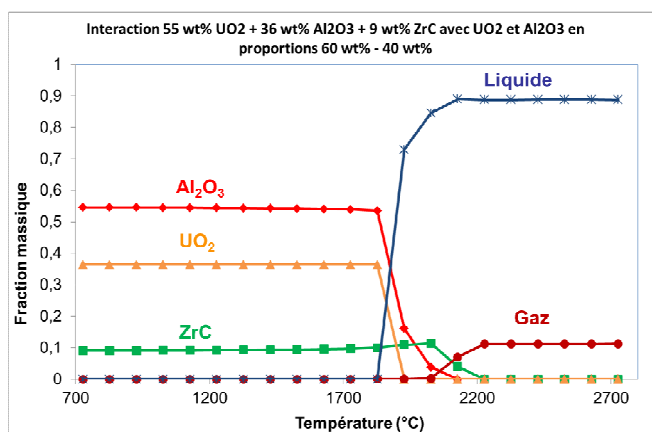


Figure A16-12 : Calcul GEMINI2 + NUCLEA_08 simulant l'interaction 55 wt% UO_2 + 36 wt% Al_2O_3 + 9 wt% ZrC, correspondant aux proportions 60 wt% UO_2 + 40 wt% Al_2O_3 . Sur la courbe sont tracées les fractions massiques des produits présents en fonction de la température.

○ Interaction avec $\text{UO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$: essai CORSICCA 2 Eu_1b

Le mélange, initialement composé de poudres en proportions massiques théoriques de l'eutectique 25 % $\text{UO}_2 - 75$ % Eu_2O_3 , a été chauffé jusqu'à 2100°C ($\pm 100^\circ\text{C}$) dans un creuset en graphite protégé par le dépôt en ZrC. L'incertitude plus importante dans la mesure de température est due à la perturbation de la mesure par pyrométrie à cause de l'inflammation du mélange accompagnée d'un très fort dégagement de fumées à partir de

1980°C ($\pm 35^\circ\text{C}$). Avec les fumées générées il n'a pas été possible de dépasser cette température, la consigne du générateur de l'induction ayant été montée au maximum.

La charge n'a pas fondu dans le creuset. Le creuset, après découpe et après la récupération de la charge non fondue, est représenté sur la *Figure A16-13 (a)*. Malgré la non fusion de la charge, le creuset a été légèrement attaqué, ce qui a été confirmé par l'analyse par DRX de la charge dont le spectre est représenté sur la *Figure A16-14*. En effet, cette analyse a révélé la présence de carbure d'uranium UC au sein de la charge. Le dégagement important des fumées a été dû à la production de vapeurs condensables, qui se sont déposées sur les parois refroidies de l'enceinte. Ce dépôt épais de couleur bleue peut être visualisé sur la *Figure A16-13 (b)*. L'analyse par DRX du dépôt bleu (*Figure A16-15*) a révélé la formation d'un oxyde mixte d'euprimum et de zirconium $\text{Eu}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_{1,9}$. Ainsi, le carbure de zirconium n'a encore pas joué son rôle de revêtement protecteur car il a réagi avec la charge, et ceci à l'état solide. Des calculs GEMINI2 n'ont pas pu être réalisés dans ce système chimique car l'élément europium n'est pas présent dans la base de données NUCLEA_08.

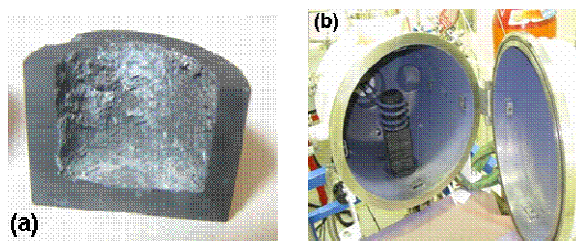


Figure A16-13 : (a) Section longitudinale du creuset en graphite initialement revêtu de ZrC, après l'essai d'étude du mélange eutectique 75 wt% Eu_2O_3 + 25 wt% UO_2 . Malgré la non fusion de la charge, la carburation de cette dernière a eu lieu. (b) Dépôt bleu de $\text{Eu}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_{1,9}$ sur les parois de l'enceinte VITI montrant la réaction du revêtement en ZrC

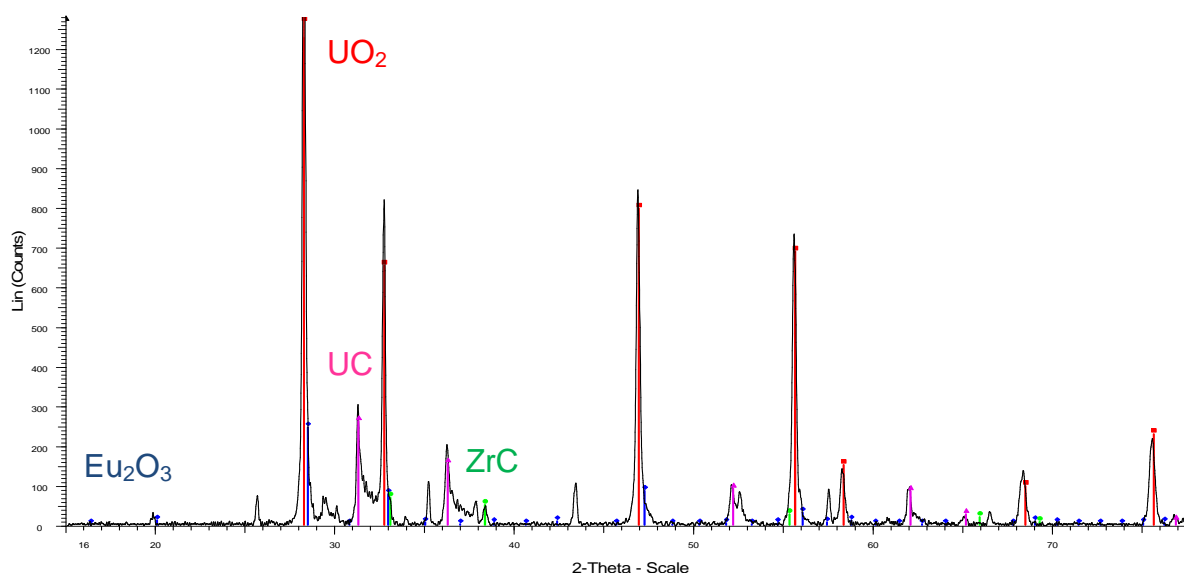


Figure A16-14: DRX essai CORSICCA 2_Eu_1b

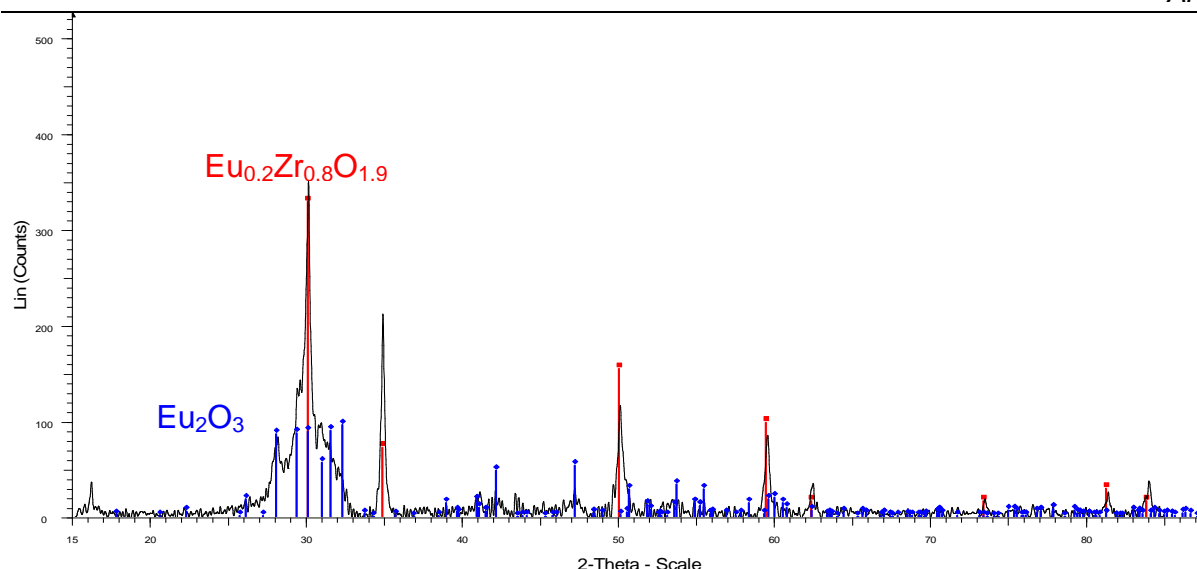


Figure A16-15: Analyse DRX poudre bleue récupérée dans l'enceinte

• Conclusion

Le carbure de zirconium a été testé avec succès au Kazakhstan à l'IAE NNC RK en tant que revêtement protecteur des creusets en graphite pour des essais relatifs aux corium des réacteurs à eau $\text{UO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Zr}$. Ce même revêtement a été considéré au CEA Cadarache sur la plate-forme expérimentale Plinius pour contenir les coriums relatifs aux nouveaux types de réacteurs. Le procédé pour mettre au point le revêtement à l'intérieur des creusets en graphite a été avec succès transféré du Kazakhstan à la France. Le revêtement se forme par mouillage réactif à partir de la fusion d'une feuille métallique de zirconium à l'intérieur des creusets.

Les charges contenant le carbure de bore B_4C ($\text{UO}_2 - \text{B}_4\text{C}$ et Acier inoxydable – B_4C), ainsi que les mélanges tout oxyde ($\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{UO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$) ont été portés à haute température dans ces creusets, la plupart du temps jusqu'à la fusion. L'acier inoxydable dissout progressivement le revêtement à partir de 1450°C . Au contact avec le mélange initialement contenant UO_2 et B_4C , le revêtement est dissout par le B_4C et/ou la phase intermédiaire formée à l'état solide B_4U aux alentours de 2200°C . Concernant les mélanges tout oxydes, leur compatibilité avec le revêtement ZrC a été attendue par analogie avec le corium des réacteurs à eau $(\text{U}_x, \text{Zr}_y)\text{O}_{2-z}$. Néanmoins, le revêtement résiste au mélange $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ seulement jusqu'à environ 1900°C et réagit avec Eu_2O_3 pour former un oxyde mixte $\text{Eu}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_{1,9}$. Il peut être conclu que le revêtement en ZrC résiste seulement aux mélanges de type $(\text{U}_x, \text{Zr}_y)\text{O}_{2-z}$ car ces derniers sont saturés en élément zirconium.

• Références

- [1] A.K. Shurin, G.P. Dmitrieva, Phase diagrams of iron alloys with zirconium and hafnium carbides, Translated from Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov 8 (1974) 27-28.
- [2] E. Rudy, S. Windisch, Ternary phase equilibria in transition metal - boron - carbon - silicon systems, Part II. Ternary systems, Volume XIII. Phase diagrams of the systems Ti-B-C, Zr-B-C, and Hf-B-C, AFML-TR-65-2, Part II, Volume XIII, 1966.
- [3] V.S. Zhdanov, V.V. Baklanov, Facility for LWR core materials studies at high temperature, Proc. ICAPP'05, Seoul, Korea, May 15-19, 2005.
- [4] K. Plevacova, C. Journeau, P. Piluso, J. Poirier. An Experimental Study of the Effect of Boron Carbide on the SFR Corium Composition. Proceedings of IYNC 2010. Cape Town. South Africa. July 12-18, 2010.

Annexe A17: Spectres DRX relatifs à l'étude des systèmes UO_2 – Oxydes sacrificiels

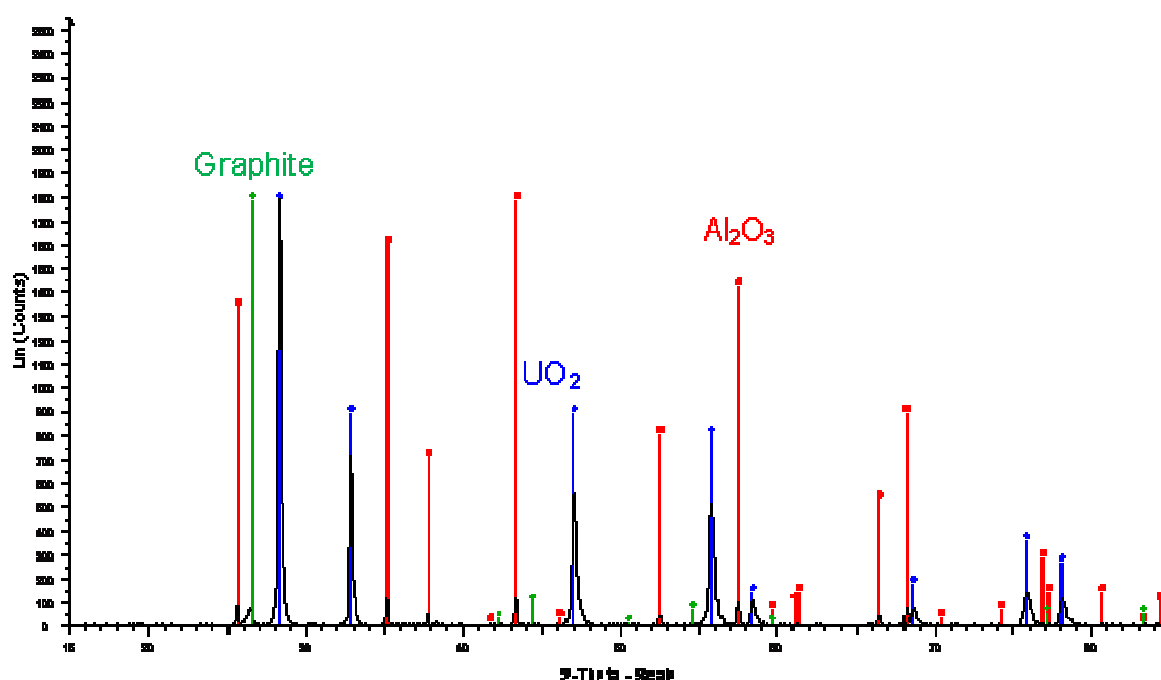


Figure A17-1 : Spectre DRX relatif à l'essai CORSICCA 2_Al_1a – interaction 48% UO_2 – 52% Al_2O_3 en masse dans un creuset en $\text{C}_{\text{graphite}}$ + ZrC

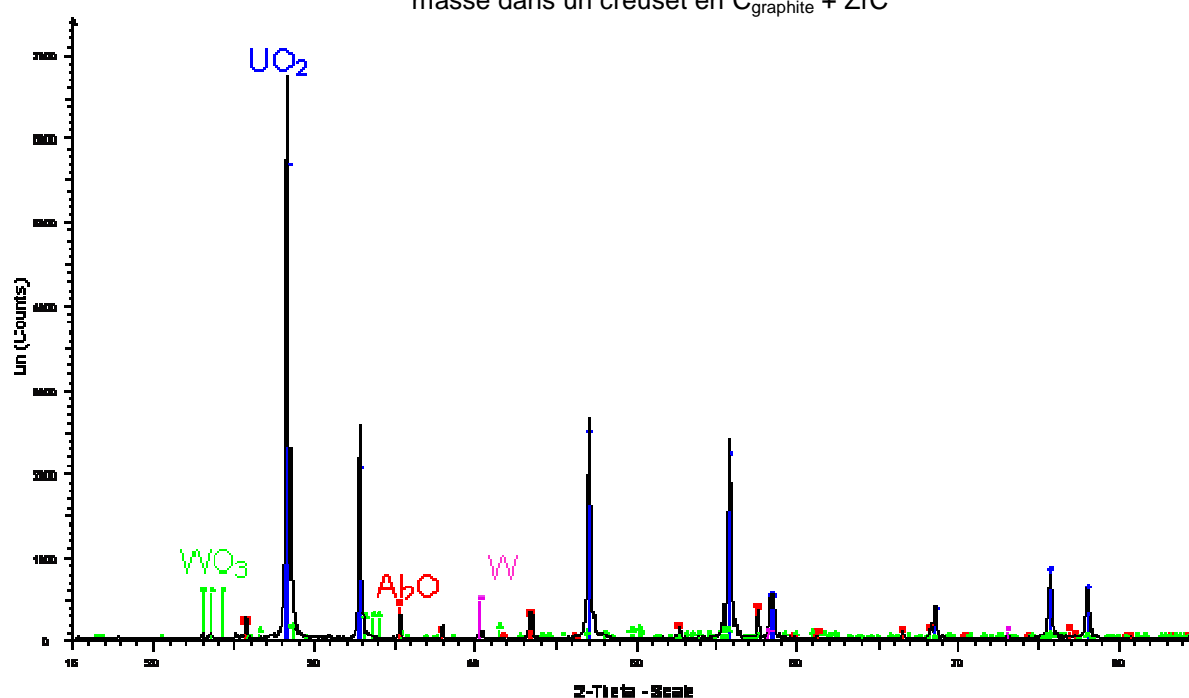


Figure A17-2 : Spectre DRX relatif à l'essai CORSICCA 2_Al_1c – interaction 60% UO_2 – 40% Al_2O_3 en masse dans un creuset en tungstène

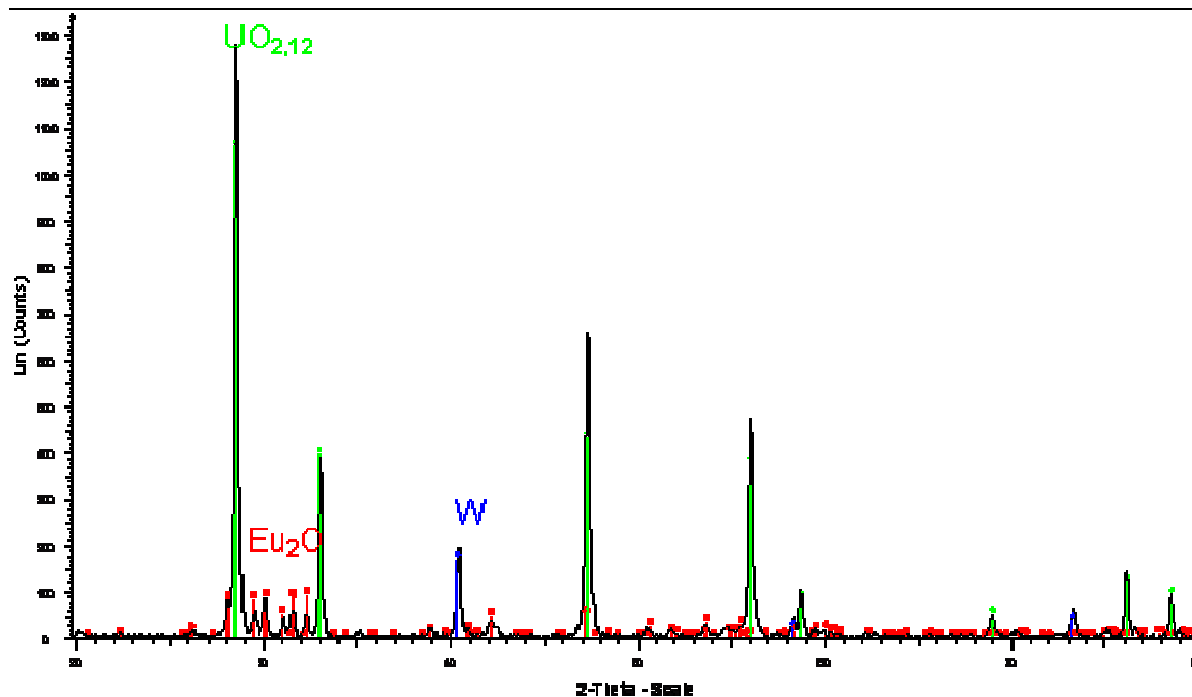


Figure A17-3 : Spectre DRX relatif à l'essai CORSICCA 2_Eu_1e – interaction 25% UO_2 – 75% Al_2O_3 en masse dans un creuset en tungstène

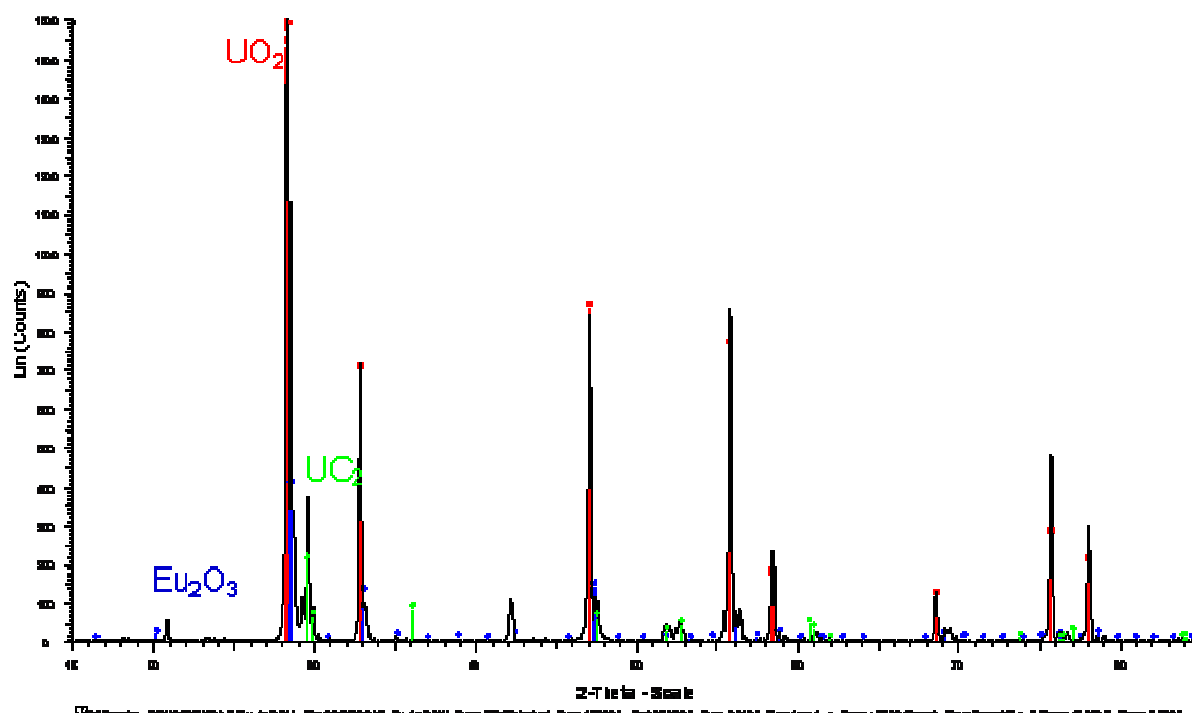


Figure A17-4 : Spectre DRX relatif à l'essai CORSICCA 2_Eu_1c – interaction 30% UO_2 – 70% Al_2O_3 en masse dans un creuset en UO_2

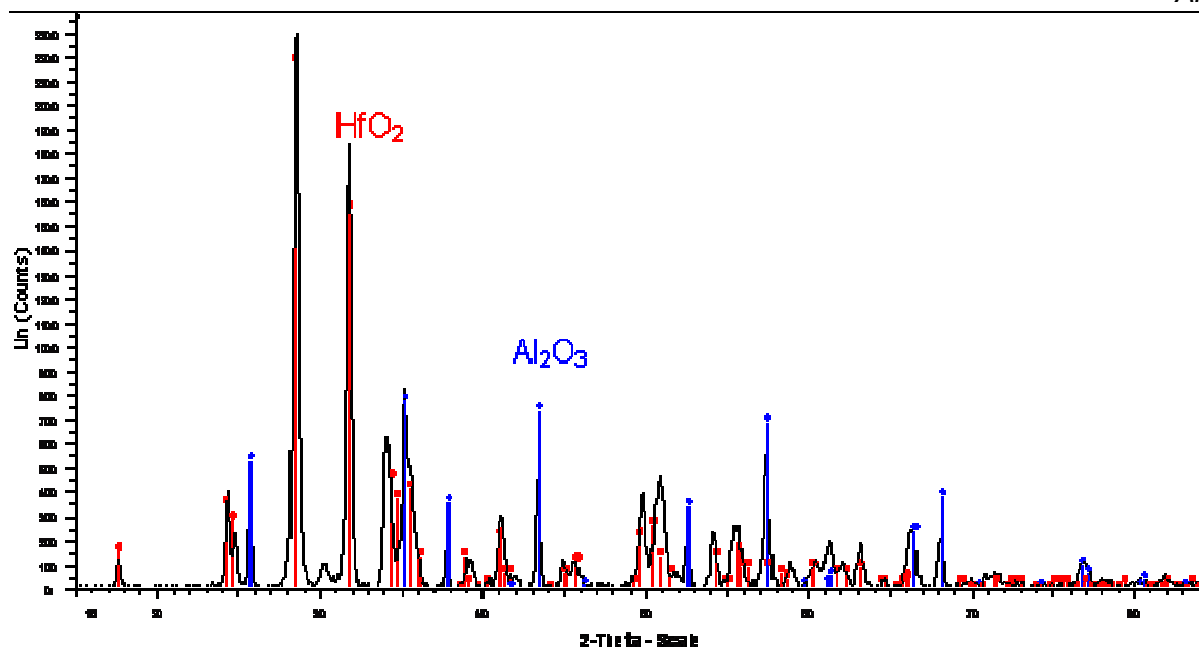


Figure A17-5 : Spectre DRX relatif à l'essai CORSICCA 2_Hf_1a – interaction 50% HfO_2 – 50% Al_2O_3 en masse dans un creuset en tungstène

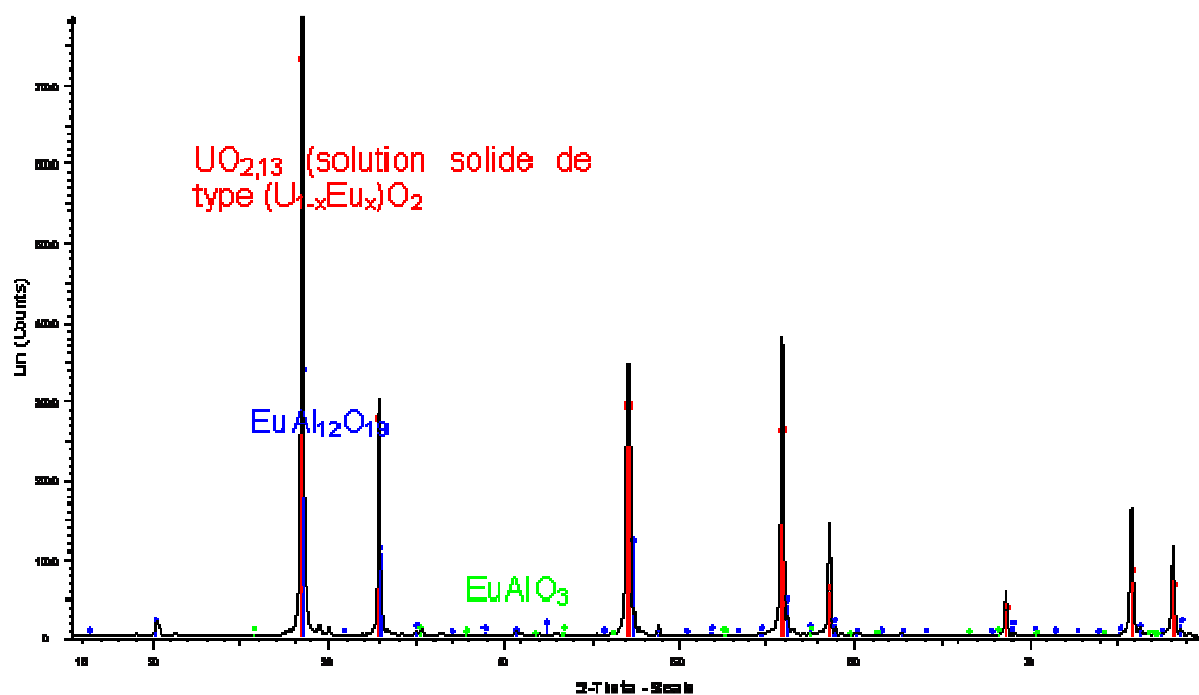


Figure A17-6 : Spectre DRX relatif à l'essai CORSICCA 2_Al_3b – interaction 30% UO_2 – 33% Al_2O_3 – 50% HfO_2 en masse dans un creuset en UO_2

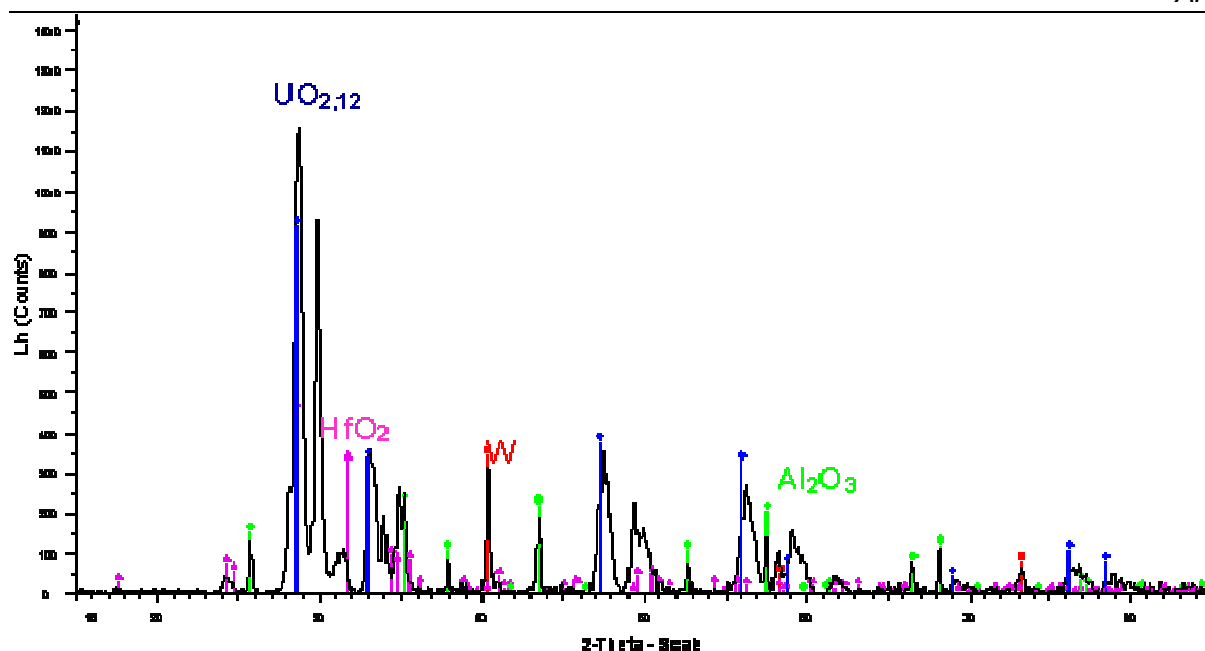


Figure A17-7 : Spectre DRX relatif à l'essai CORSICCA 2_AI_2a – interaction 31% UO_2 – 34% Al_2O_3 – 35% HfO_2 en masse dans un creuset en tungstène

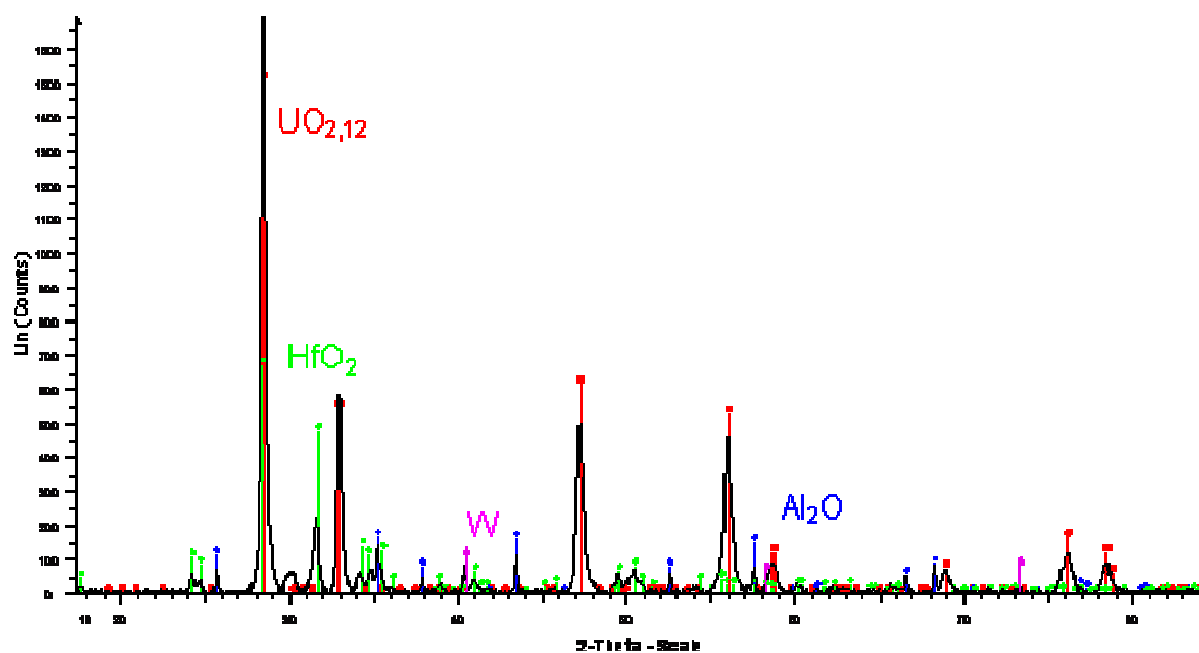


Figure A17-8 : Spectre DRX relatif à l'essai CORSICCA 2_AI_2b – interaction 40% UO_2 – 30% Al_2O_3 – 30% HfO_2 en masse dans un creuset en tungstène

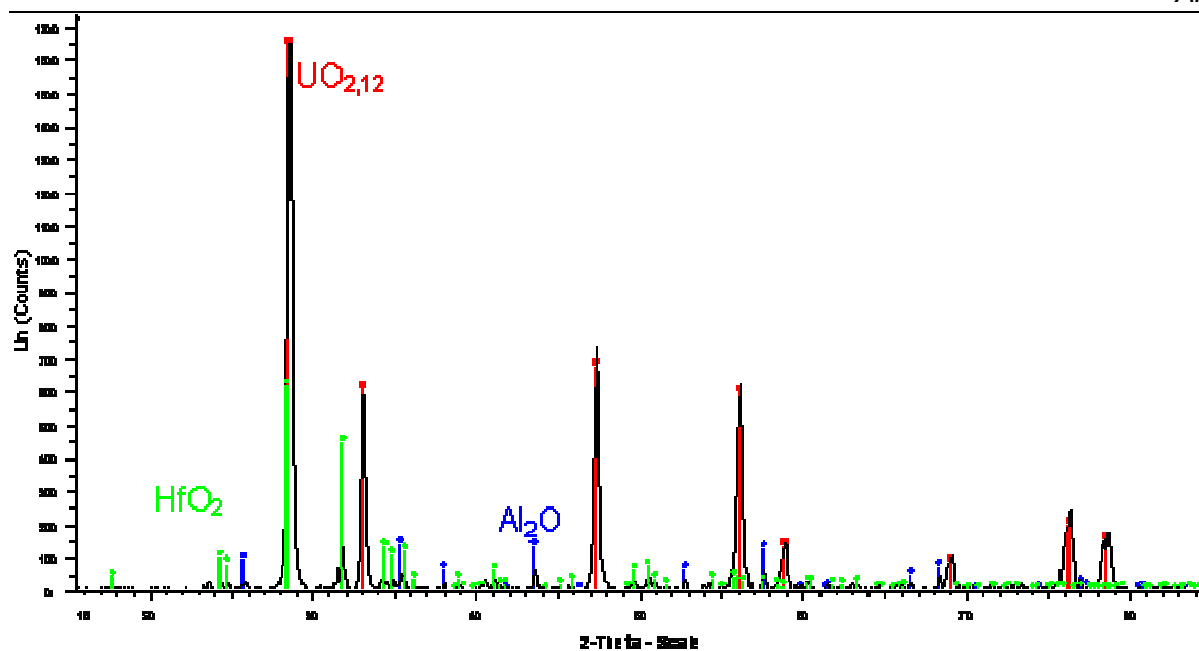


Figure A17-9 : Spectre DRX relatif à l'essai CORSICCA 2_AI_2c – interaction 60% UO_2 – 20% Al_2O_3 – 20% HfO_2 en masse dans un creuset en tungstène

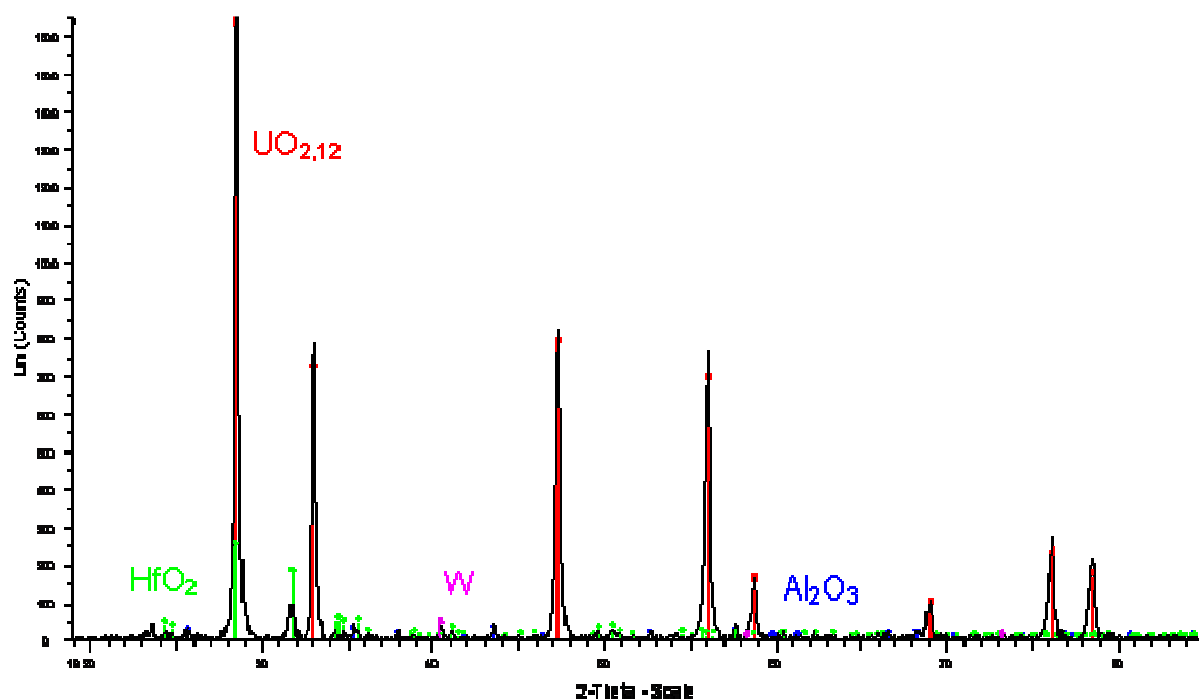
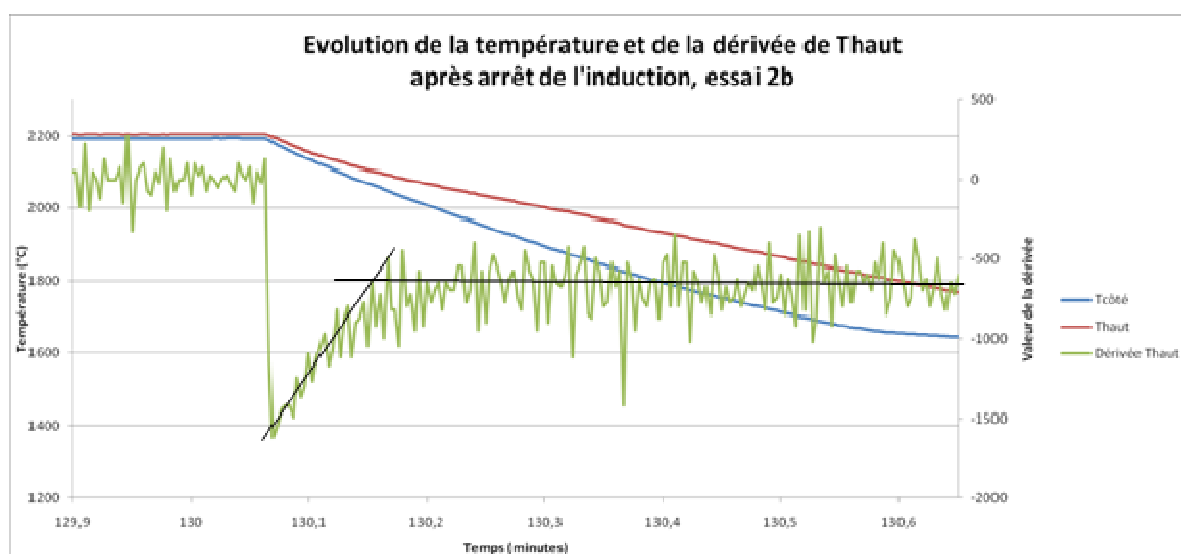


Figure A17-10 : Spectre DRX relatif à l'essai CORSICCA 2_AI_2d – interaction 70% UO_2 – 15% Al_2O_3 – 15% HfO_2 en masse dans un creuset en tungstène

Annexe A18 : Détermination du liquidus dans le pseudo-binaire massique $\text{UO}_2 - (50\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 50\% \text{HfO}_2)$

La température du liquidus correspond à la température à laquelle se forme le premier germe de solide (lors du refroidissement d'un mélange liquide). Pour l'étude du ternaire $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$, nous avons en premier lieu déterminé la composition de l'eutectique. Une fois cette composition trouvée, nous avons augmenté la quantité d' UO_2 en gardant le rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ constant. Ce mélange est hypereutectique : UO_2 en excès commencera à se solidifier en premier. Dans le cas de cette campagne d'essai il est donc possible de déterminer la température du liquidus pour chaque essai (2b, 2c et 2d, l'essai 2a étant de composition eutectique).

Sur la courbe de température, le passage du liquidus se traduit par un changement de pente. La dérivée de la courbe de la température prise par le haut du creuset a été tracée pour chaque essai. Sur la figure ci-dessous relative au refroidissement de la charge 2b, on a tracé l'évolution de la température prise sur le côté du creuset (en bleu), de la température prise par le haut du creuset (en rouge) ainsi que la dérivée de cette dernière (en vert). Lors du changement de pente sur la dérivée on obtient la température du liquidus sur la mesure de température par le haut du creuset. La température du liquidus a été déterminée de cette façon pour les essais 2b, 2c et 2d. L'exploitation des courbes de dérivée de T_{haut} pour les autres essais est délicate, l'incertitude sur les températures de liquidus déterminées est alors grande. Le diagramme pseudo binaire est donc très approximatif.



Grâce aux informations récoltées sur les courbes de température, un pseudo binaire $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ a pu être tracé (voir Chapitre 6). Le rapport massique $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ est de 1.

Kamila PLEVACOVA

**ETUDE DES MATERIAUX SACRIFICIELS ABSORBANTS ET DILUANTS POUR LE
CONTROLE DE LA REACTIVITE DANS LE CAS D'UN ACCIDENT HYPOTHETIQUE DE
FUSION DU CŒUR DE REACTEURS DE QUATRIEME GENERATION**

Résumé :

Afin de limiter les conséquences d'un hypothétique accident grave avec la fusion du cœur dans un réacteur à neutrons rapides de génération IV refroidi au sodium, la recriticité doit être évitée au sein du mélange de combustible oxyde et de structures fondus, appelé corium. Pour cela, des matériaux absorbants, tels que le carbure de bore B_4C , seront utilisés dans ou près du cœur, et des matériaux diluants dans le récupérateur de corium. L'objectif de ce travail est de présélectionner des matériaux parmi ces deux types de familles et de comprendre leur comportement au contact avec le corium. Concernant le B_4C , des calculs thermodynamiques et des expériences ont permis de conclure à la formation de deux phases immiscibles dans le système $UO_2 - B_4C$ à haute température, une oxyde et une borure, ainsi qu'à la volatilisation d'une partie de l'élément absorbant bore. Cette séparation de phases pourra réduire l'efficacité de l'absorption neutronique au sein de la phase oxyde. Une solution à ce comportement serait d'augmenter la quantité de B_4C ou d'utiliser un absorbant oxyde miscible avec le combustible. Eu_2O_3 ou HfO_2 pourraient convenir car il a été montré qu'ils forment une solution solide avec UO_2 . Concernant le matériau diluant, les oxydes mixtes $Al_2O_3 - HfO_2$ et $Al_2O_3 - Eu_2O_3$ ont été étudiés. L'interaction de ces systèmes avec UO_2 étant inconnue à ce jour, les premiers points ont été recherchés sur les diagrammes ternaires correspondants. Contrairement au système $Al_2O_3 - Eu_2O_3 - UO_2$, le mélange $Al_2O_3 - HfO_2 - UO_2$ présente un seul eutectique et donc un seul chemin de solidification ce qui permet de prévoir plus facilement la manière dont le corium solidifierait dans le récupérateur.

Mots clés : SFR, corium, récupérateur de corium, matériau absorbant, matériau sacrificiel

**STUDY OF DILUTING AND ABSORBER MATERIALS TO CONTROL THE REACTIVITY
DURING A POSTULATED CORE MELTDOWN ACCIDENT IN GENERATION IV
REACTORS**

Summary:

In order to limit the consequences of a hypothetical core meltdown accident in Generation IV Sodium Fast Reactors, absorber materials in or near the core, such as boron carbide B_4C , and diluting materials in the core catcher will be used to prevent recriticality within the mixture of molten oxide fuel and molten structures called corium. The aim of the PhD thesis was to select materials of both types and to understand their behaviour during their interaction with corium, from chemical and thermodynamic point of view. Concerning B_4C , thermodynamic calculations and experiments agree with the formation of two immiscible phases at high temperature in the $B_4C - UO_2$ system: one oxide and one boride. This separation of phases can reduce the efficiency of the neutrons absorption inside the molten fuel contained in the oxide phase. Moreover, a volatilization of a part of the boron element can occur. According to these results, the necessary quantity of B_4C to be introduced should be reconsidered for postulated severe accident sequence. Other solution could be the use of Eu_2O_3 or HfO_2 as absorber material. These oxides form a solid solution with the oxide fuel. Concerning the diluting materials, mixed oxides $Al_2O_3 - HfO_2$ and $Al_2O_3 - Eu_2O_3$ were preselected. These systems being completely unknown to date at high temperature in association with UO_2 , first points on the corresponding ternary phase diagrams were researched. Contrary to $Al_2O_3 - Eu_2O_3 - UO_2$ system, the $Al_2O_3 - HfO_2 - UO_2$ mixture presents only one eutectic and thus only one solidification path which makes easier forecasting the behaviour of corium in the core catcher.

Keywords: SFR, corium, core catcher, absorber material, sacrificial material



energie atomique • énergies alternatives

Laboratoire pour la Maitrise des Accidents graves

CEA Cadarache
DEN/DTN/STRI/LMA
Bat 708

13108 Saint Paul lez Durance